This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

WIDENER LIBRARY
HX GQ6X 2

Digitized by Google

Sci 1285.218

Harvard College Library

FROM

TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1867.

ERSTER BAND.

LEIPZIG, 1867.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

HUNDERTSTER BAND.

LEIPZIG, 1867.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Sci 1285.218

HARVARD COLLEGE LIBRARY
CHEMICAL LABORATORY
DEC 2 1930

31-109
16-17

Digitized by Google

Inhalt

des hundertsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Ueber einige basische Kupfersalze. Von Franz Reindel 1

II. Ueber einige Doppelcyanüre. Von Franz Reindel . . 6

III. Ueber die phosphorige Säure und deren Salze. Von Rammelsberg 10

IV. Ueber einige brom- und jodhaltige ammoniakalische Platinverbindungen 22

V. Ueber die Platinbasen 30

VI. Ueber den Stickstoffgehalt in Stahl und Roheisen, so wie über Beschaffenheit der Kohle im gehärteten und ungehärteten Stahl 33

VII. Ueber die Bildung von Stickstoffoxydul bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf salpetrige Säure und auf Salpetersäure. Von Dr. Rud. Weber 37

VIII. Ueber die Einwirkung von Chlor auf Amylen. Von Prof. A. Bauer 41

IX. Ueber die Chlorverbindungen des Cyans. Von Armand Gautier 45

X. Ueber die Reduction aromatischer Verbindungen mittelst Zinkstaub. Von Prof. Baeyer 46

Digitized by Google

Seite

XI. Synthese des Guanidins 48
XII. Die Beziehungen des Rosanilins zur Rosolsäure 49
XIII. Notizen.
1. Trennung des Kobalts vom Nickel und des Mangans von Kobalt und Nickel 52
2. Ueber Quercitrin. Von Dr. Friedrich Rochleder 53
3. Zur Elementaranalyse hygroskopischer Substanzen. Von W. Stein 55
4. Die Farbstoffe der Flussspathe 58
5. Mineralanalysen 62
6. Zur Prüfung auf Alkalimetalle 64
7. Zur Erkennung freier Säure in der schwefelsauren Thonerde 64

Zweites Heft.

XIV. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Königsberg.
XVI. Ueber die Sättigungscapacität der Ueberjodsäure. Von C. G. Lantsch 65
XV. Die Sättigungscapacität der Ueberjodsäure 93
XVI. Ueber die Zusammensetzung des Ilmenorutils. Von R. Hermann 100
XVII. Ueber die Aequivalente von Kobalt und Nickel. Von Dr. Erwin von Sommaruga 106
XVIII. Die Oxydationsstufen des Niobiums 117
XIX. Ueber die eisenhaltigen Kolloid-Silicate 119
XX. Platinoxydhydrat und schweflige Säure 123
XXI. Notizen.
1) Bestandtheile des menschlichen Urins 125
2) Analyse neuer schwedischer Mineralien 126
3) Additionen von chloriger Säure 127
4) Ueber die Reductionen von neutralen Lösungen . . . 128

Digitized by Google

Drittes Heft.

Seite

XXII. Mittheilungen aus dem analytischen Laboratorium in Zürich.
1. Ueber das Chinolinblau. Von Dr. G. Nadler und Dr. V. Merz 129
2. Untersuchung über das Hämatoidin. Von Dr. F. Holm aus Petersburg 142
3. Notiz über den Farbstoff des Eigelbs. Von G. Städeler 148
4. Ueber die chemischen Bestandtheile der Nebennieren. Von Dr. F. Holm 150

XXIII. Ueber die Identität des Cholins und des Neurins. Von Dr. W. Dybkowsky aus Kiew 153

XXIV. Ueber die wichtigsten Orseilleflechten 164

XXV. Ueber die Crotonsäure 169

XXVI. Ueber gebromte Amidobenzoë- und Amidodracylsäure . 172

XXVII. Ueber Methyl- und Aethyl-Xylol 174

XXVIII. Einige neue Derivate der Baldriansäure 176

XXIX. Notizen.
1. Phenol aus Anisol 178
2. Ueber Benzensäure und Phenose 179
3. Ueber die Oxysäuren der aromatischen Reihe . . 179
4. Bildung der Anissäure aus Paraoxybenzoësäure . . 180
5. Ueber Methylsalicylsäure 182
6. Einige neue Mineralien aus Wermland und Oerebro . 183
7. Ueber die Malonsäure 185
8. Ueber das Phenylglykokoll 185
9. Boettger's elektrische Batterie 186
10. Ueber die Wirkung der Monochloressigsäure auf Aethylen 187
11. Das Ditolyl 189
12. Wirkung des Wassers auf metallisches Blei 190
13. Darstellung von kohlensaurem Thalliumoxydul. Von Gustav Streit in Görlitz 191

Digitized by Google

Viertes Heft.

Seite

XXX. Ueber das Triamidophenol und das Amidodiimidophenol. Von Carl Heintzel 193
XXXI. Ueber das Kreosot. Von Dr. K. Frisch 223
XXXII. Ueber die Verwandlung der aromatischen Monamine in kohlenstoffreichere Säuren. Von Prof. Hofmann . 241
XXXIII. Ueber die Bestandtheile der Stammrinde des Apfelbaumes. Von Dr. Friedrich Rochleder . . . 247
XXXIV. Zur Elementaranalyse organischer Substanzen. Von Dr. Friedrich Rochleder 251
XXXV. Notizen.
1. Zur Prüfung der calcinirten Soda. Von Dr. K. Frisch 254
2. Nickel-Kobalterz von Dobschau 255
3. Carminsäure 255
4. Kaffeegerbsäure 256
5. Wirkung nascirenden Wasserstoffs auf Cinchonin und Caffeïn 256

Fünftes Heft.

XXXVI. Ueber den Portland-Cement. Von Dr. W. Michaelis 257
XXXVII. Ueber das Coriamyrtin 303
XXXVIII. Ueber die übersättigten Lösungen 307
XXXIX. Ueber die Krystallisation einiger Schwefelmetalle . . 310
XL. Notizen.
1. Ueber die isomeren Zustände des Styrolen . . . 311
2. Verwerthung der Rückstände von Chlorkalk- und Sodafabriken 313
3. Schwefelkohlenstoff zur Vertilgung schädlicher Thiere 314
4. Trennung der linksdrehenden von den rechtsdrehenden Tartraten durch übersättigte Lösungen . . . 315
5. Gewinnung von Eisenvitriol aus Hohofenschlacken 315
6. Analyse der Milch von einer Katze 316

Digitized by Google

Seite
7. Phosphorit von Diez in Nassau 316
8. Ueber die Constitution der Honigsteinsäure. Von Prof. Adolph Baeyer 318
9. Ueber Krystallisation des Phosphors durch Sublimation 319

Sechstes Heft.

XLI. Ueber einige Derivate des Thiosinnamins. Von Dr. Richard L. Maly 321
XLII. Ueber die Carminsäure. Von H. Hlasiwetz und A. Grabowski 329
XLIII. Ueber ein Derivat der Rufigallussäure. Von G. Malin 343
XLIV. Ueber den Gerbstoff der Rosskastanie. Von Dr. Friedrich Rochleder 346
XLV. Ueber die Paraoxybenzoësäure. Von L. Barth . . . 366
XLVI. Kritische Bemerkungen zu Heintzel's Abhandlung über Triamidophenol. Von H. Kolbe 375
XLVII. Notizen.
1. Antimon für hydroelektrische Zwecke 379
2. Verwandlung des Propylenoxyds in Aceton . . . 380
3. Darstellung des Diallyls 380
4. Indium im Wolfram 381
5. Unterschwefligsaures Natron-Platinoxydul 381
6. Verhalten des Schwefelsäureoxychlorids gegen organische Substanzen 382
7. Ueber das Spectrum der Bessemerflamme . . . 383

Siebentes Heft.

XLVIII. Ueber das Atom-Gewicht des Tantals, so wie über die Zusammensetzung der Verbindungen dieses Metalls. Von R. Hermann 385
XLIX. Ueber einige Doppelfluoride des Antimons und Arsens 398
L. Ein Beitrag zum Sodaprocess. Von Dr. Theodor Petersen 402
LI. Zur Kenntniss des Osmiums 407

Digitized by Google

Seite

LII. Chemische Untersuchung einiger Ost-Indischen Fettarten. Von Dr. A. C. Oudemans jun. 409

LIII. Untersuchung eines vorzüglichen aus Surinam stammenden Palm-Fettes. Von Dr. A. C. Oudemans jun. . . . 424

LIV. Ueber das Atropin 426

LV. Ueber Rhöadin 429

LVI. Ueber die gechlorten Toluole 431

LVII. Ueber Sulfobenzol und Disulfobenzol 436

LVIII. Notizen.

1. Oxydationsproducte des Cuminols und Cymols . . . 438
2. Ein Isomeres des Phenyltolylamins 439
3. Quantitative Trennung von Kupfer und Palladium . . 440
4. Neuer Quetschhahn 440
5. Ueber die Chinasäure 442
6. Hydromekonsäure und Hydrokomensäure 443
7. Schwefelhaltige Derivate des Toluols 444
8. Hydrokaffeesäure 445
9. Glaukodot, Danait, Arsenkies 445
10. Ein Verfahren zur Darstellung von krystallisirtem oxalsauren Kalk 447
11. Ueber ein Verfahren im Wilkinson'schen Ofen Wolfram mit Gusseisen zu verbinden. Von Le Guen . . 447

Achtes Heft.

LIX. Kleinere Bemerkungen. Von J. G. Gentele.

1. Ueber Friedel und Craft's Silicononyl-Alkohol . 449
2. Ueber den Siedepunkt der Aether und Alkohole und der entsprechenden Sulfüre und Sulfhydrate 450
3. Ueber Benzylamin und Toluidin 452
4. Ueber die Aehnlichkeit in dem Verhalten von CO und NO in chemischen Verbindungen, worin sie entweder die Stelle einer Base oder einer Säure vertreten 463

LX. Ueber die durch die flüssigen Kohlenwasserstoffe und andern kohlenwasserstoffreichen Materien bewirkte Beschleunigung der Oxydation des wasserfreien Weingeistes und der

Digitized by Google

Seite

damit verknüpften Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Von Prof. C. F. Schönbein 469

LXI. Ueber die Einwirkung reducirender Körper auf Salpetersäure und ihre Salze. Von A. Terreil 476

LXII. Ueber die unterjodige Säure und ihre Verbindungen mit den Kohlenwasserstoffen. Von E. Lippmann . . . 479

LXIII. Ueber einige Eigenschaften des Schwefelchlorürs. Von Chevrier 481

LXIV. Ueber die Wirkungen der Kohlenwasserstoffe auf einander. Von Berthelot 483

LXV. Ueber das Bleichlorid. Von J. Nicklès 494

LXVI. Ueber die Absorption des Wasserstoffs und Kohlenoxyds durch schmelzendes Kupfer. Von Caron 497

LXVII. Analyse der Gewässer des Pregels und Oberteichs bei Königsberg. Von G. Werther 499

LXVIII. Notizen.

1. Ueber die Hydrate des Silberoxyduls und des Silberoxyds. Von C. Weltzien 504
2. Ueber ein bromhaltiges Derivat der phosphorigen Säure 505
3. Ueber die Selenüre der Minen von Cacheuta in Südamerika 506
4. Ueber die Eigenschaft des Jodsilbers sich in der Wärme zusammenzuziehen und sich beim Erkalten auszudehnen 507
5. Eine stärkeähnliche Substanz in dem Eigelb 507
6. Verhalten von Zink und Zinkoxyd gegen Kochsalz. Von A. Siersch 507

Berichtigungen 508

Digitized by Google

Digitized by Google

I.

Ueber einige basische Kupfersalze.

Von

Franz Reindel in Kempten.

Vor mehreren Jahren beschäftigte ich mich mit der Einwirkung von Aetzkali auf siedende Kupfervitriollösung, und erhielt dabei ein basisches Kupfersulfat, welches in seinen äusseren Qualitäten soweit mit der Field'schen Verbindung $4CuO.SO_3,4HO$*) übereinstimmte, dass ich nach einer oberflächlichen Schwefelsäurebestimmung dessen Formel stillschweigend acceptirte. Ich konnte diess mit um so grösserer Beruhigung, weil meine Darstellungsart nur wenig, principiell eigentlich gar nicht verschieden war. Die Abhandlung von Dr. Casselmann: „über eine merkwürdige Bildung basischer Kupferoxydsalze“**), veranlasste mich, neuerdings meine früheren Arbeiten aufzunehmen, und durch mehrfach wiederholte Analysen mich davon zu überzeugen, ob die Field'sche, die Casselmann'sche $[2(4CuO,SO_3).7HO]$ oder eine neue Formel als entsprechend zu betrachten sei.

Behufs Herstellung des basischen Salzes liess ich frisch ätzend gemachtes Kalihydrat in siedende Kupfervitriollösung fliessen. Im Momente des Zusammentreffens bilden sich schwarze Flocken, welche bald wieder verschwinden und sich nach und nach in einen blaugrünen Körper umwandeln. Die Reaction der Flüssigkeit ist so lange sauer, als nicht die letzte Quantität von Kupfervitriol zerlegt ist. Ich überzeugte mich, dass auch bei 40—50° schon dieselben Erscheinungen stattfinden und dass das Sulfat durch anhaltendes Kochen mit Kupfervitriollösung nicht weiter verändert wird. Vier-

*) Jahresbericht 1862, p. 215. Die Formel ist eigentlich von Vogel und Reischauer 1859 schon aufgestellt worden.

**) Zeitschr. f. analyt. Chemie, 4. Jahrg., p. 24.

Digitized by Google

zehn Tage lang wurde die Verbindung mit heissem Wasser ausgewaschen und dann, nachdem weder Reactionen auf Schwefelsäure, noch auf Kupfer mehr sichtbar waren, bei 120° getrocknet. Dabei verlor die Verbindung nur etwa 1 bis 2 p.C. hygroskopisches Wasser.

Das Kupferoxyd bestimmte ich durch Zersetzung der salzsauren Lösung mit überschüssigem Aetzkali; die Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise in Form von BaO,SO_3. Ich erhielt:

Kupferoxyd: 66,00; 65,40; 65,89; 65,67 im Mittel 65,74
Schwefelsäure: 18,70; 19,00; 18,68; 18,61 „ „ 18,75.

Da die Verbindung bei 180° gar kein, bei 250° nur 2HO verlor, bei gesteigerter Wärme aber zu befürchten war, dass neben dem Wasser zugleich SO_3 verloren gehe, so wurde die Wassermenge indirect dadurch gefunden, dass das Kupfersulfat in der Glühhitze so lange behandelt wurde, bis der Gewichtsverlust viel mehr betrug, als dem Wassergehalt entsprach. Es musste dann bei der Bestimmung der Schwefelsäure im geglühten Salze ein entsprechendes Minus sich ergeben. 0,321 Kupfersulfat wurden erhitzt, bis der Gewichtsverlust auf 21,25 p.C. gestiegen war; die Schwefelsäurequantität entzifferte sich jetzt nur noch auf 12,14%. Es resultirt hieraus die Wassermenge:

$$21{,}25 - (18{,}75 - 12{,}14) = 14{,}64.$$

Also wurde für die drei Bestandtheile gefunden:

Kupferoxyd	65,74
Schwefelsäure . . .	18,75
Wasser	14,64
	99,13

Mit dieser Zusammensetzung stimmt weder die Formel von Field (I), noch diejenige von Casselmann (II)*). Dieselben verlangen:

	I.	II.
Kupferoxyd	67,63	68,95
Schwefelsäure	17,04	17,37
Wasser	15,33	13,68

*) Es stimmt mit meinen Analysen überhaupt keine der bis jetzt über die basischen Kupfersulfate aufgestellten Formeln. Die Verbindungen Roucher's sind sämmtlich wasserärmer.

Digitized by Google

Dagegen entspricht der Formel $7CuO.2SO_3.7HO$:

Kupferoxyd	66,03
Schwefelsäure . . .	19,00
Wasser	14,97

und diese stelle ich daher auf für jenes basische Salz, welches durch Einwirkung von Kali auf siedende Kupfervitriollösung erhalten wird. Betrachtet man den bei 100° getrockneten Kupfervitriol als Schwefelsäurehydrat, in welchem H durch Cu ersetzt ist (als $\left.\begin{matrix}CuO\\HO\end{matrix}\right\}SO_3$), so kann obige Verbindung auch geschrieben werden als:

$$\left.\begin{matrix}2CuO\\2HO\end{matrix}\right\}SO_3.5CuO,HO = 2\left.\begin{matrix}CuO\\HO\end{matrix}\right\}SO_3.5CuO,HO.$$

Das basische Kupfersulfat ist von einer stark ins Blaue gehenden grünen Farbe, unveränderlich in kochendem Wasser und sehr leicht löslich in Säuren. Bei 200° bleibt es noch unverändert, bei 250° verliert es 2HO und geht dadurch über in ein hellgrünes Pulver von der Zusammensetzung

$$7CuO.2SO_3.5HO = 2CuO,SO_3.5CuO,HO.$$

Bei stärkerem Erhitzen ändert sich die ganze Atomgruppe und es lässt sich nun durch Kochen mit Wasser schwefelsaures Kupferoxyd ausziehen. Es ist mir nicht gelungen, durch 15stündiges Glühen über einer Gaslampe die Schwefelsäure bis auf den letzten Rest auszutreiben. Mit Kali in Berührung wird das Sulfat rasch beim Erwärmen (schon bei 40°), langsamer auch in der Kälte in schwarzes Kupferoxyd (nach Harms 3CuO.HO) umgewandelt. Die Zeit, innerhalb welcher diess bei gewöhnlicher Temperatur geschieht, richtet sich nach der Concentration der Kalilösung; übergiesst man das Sulfat mit wenig Wasser und bringt Aetzkali in ganzen Stücken hinzu, so ist die Ausscheidung des schwarzen CuO in wenigen Minuten geschehen. Dasjenige Kupferoxyd, welches durch Einfliessen von Kupfervitriollösung in siedendes Aetzkali dargestellt war, ging durch Kochen mit überschüssigem schwefelsauren Kupferoxyd in die blaugrüne Verbindung über; jenes CuO jedoch, welches durch Glühen von CuO,NO_5 erhalten worden, blieb unter

Digitized by Google

gleichen Umständen selbst nach tagelangem Kochen unverändert.

Die Darstellungsart des Kupferoxyhydrats CuO,HO nach der Methode von Harms (Arch. d. Pharm., Bd. 139, S. 35) erscheint mir durchaus nicht zulässig, denn setzt man zu CuO,SO_3 das Kali in bedeutendem Ueberschuss, so wird das Hydrat nach wenigen Stunden auch in der Kälte schon schwarz, und thut man diess nicht, so ist der Niederschlag nie von Schwefelsäure frei. Dass jenes, nach Harms Angabe erhaltene Kupferoxydhydrat, während des „Auswaschens" an „Beständigkeit" gewinnt, ist nicht „merkwürdig", denn daran ist die sonst harmlose Thätigkeit der Spritzflasche nur in so weit Schuld, als sie das anhängende Kali beseitigt.

Lässt man zu siedender Lösung von Kupferchlorid frisch ätzend gemachtes Kali fliessen, so zeigen sich ähnliche Erscheinungen wie bei Kupfervitriol. Der ausgeschiedene Körper ist ebenfalls blaugrün, wenn auch von etwas lebhafterer Farbe; er lässt sich völlig auswaschen und verliert beim Erhitzen bis 150° nur geringe Quantitäten von hygroskopischem Wasser*). Die Ermittelung des Chlors geschah nach Auflösung in reiner Salpetersäure in Form von AgCl; durch Zerlegung mit Aetzkali geschah zunächst die Bestimmung der „Gesammtmenge" des Kupferoxyds. Es ergab sich:

Chlor: 15,83 und 15,85, im Mittel 15,84
Kupferoxyd: 69,74 „ 69,51, „ „ 69,63.

Nun erfordern 15,84 Chlor behufs Bildung von Kupferchlorid 14,14 Kupfer (= 29,98 CuCl), und diese 14,14 Kupfer entsprechen 17,70 Kupferoxyd, so dass in Wirklichkeit vorhanden sind: 69,63—17,70 = 51,93 p.C. Kupferoxyd.

Die Wassermenge konnte auch hier nur indirect bestimmt werden, jedoch war wegen des eigenthümlichen Verhaltens des basischen Chlorkupfers eine sichere Controle möglich. Beim Erhitzen bis auf 250° nämlich verlor das Salz unter völliger Zersetzung nur 13,78 p.C. Wasser, bei gesteigerter Hitze entwickelte sich kein Wasser mehr, sondern

*) Bei Berücksichtigung des grossen Wassergehalts ist diess sehr bemerkenswerth.

Digitized by Google

nur Salzsäure, und es blieben 69,84 p.C. CuO zurück, demnach genau so viel, als durch Zerlegung mit Aetzkali gefunden worden. Konnte nun sämmtliches Chlor in Form von Salzsäure entweichen, so musste bei 250° eine äquivalente Menge von HO zurückgehalten werden; für 15,84 Chlor ergiebt diess 4,04 Wasser, so dass für diesen Körper im Ganzen resultiren: 13,78 + 4,04 = 17,82 p.C.

Gefunden wurde also:

Kupferoxyd	51,93	CuO: 1,31—3
Chlorkupfer	29,97	CuCl: 0,44—1
Wasser	17,82	HO: 1,98—4,5
	99,72	

Diese procentische Zusammensetzung entspricht fast ganz genau der Formel: $2CuCl.6CuO.9HO$, welche erfordert:

Kupferoxyd	52,48
Chlorkupfer	29,67
Wasser	17,85
	100,00

Das basische Hydrochlorkupfer $2CuCl.6CuO.9HO$ ist von nicht sehr lebhafter blaugrüner Farbe, unveränderlich durch Wasser, dagegen leicht in Säuren löslich. Bei 250° verliert es unter braunrother Färbung 13,74 p.C. Wasser (= 7HO); beim Erkalten ist die zurückbleibende Masse theils schwarz, theils grün, also die Atomengruppirung verändert. Bei weiterem Erhitzen entwickelt sich Salzsäure und es bleibt Kupferoxyd zurück, in welchem nach der Auflösung in reiner Salpetersäure nur Spuren von Chlor nachweisbar sind. Es ist bekannt, wie stark Platin beim Erhitzen durch Kupferchlorid angegriffen wird; das basische Chlorkupfer kann ohne Bedenken in Gefässen von jenem Metalle geglüht werden.

In gleicher Weise wie die vorausstehenden Salze habe ich ein basisch-salpetersaures Kupferoxyd erhalten von ziemlich voluminöser Beschaffenheit und lebhaft blaugrüner Farbe. Die Kupferoxydbestimmungen, welche ich bis jetzt vornahm, ergaben 66,06 und 65,89, im Mittel 65,97 p.C. Diese Zahlen stimmen so genau überein mit der Kupferoxydmenge (= 66,22) der Verbindung $4CuO.NO_5,3HO$ von Vogel und Reischauer, dass ich deren Formel vorläufig acceptire.

Digitized by Google

II.

Ueber einige Doppelcyanüre.

Von

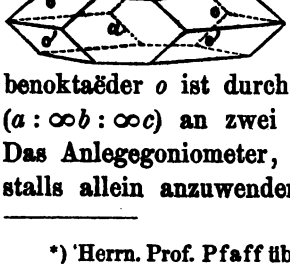
Franz Reindel in Kempten.

Behandelt man 5 Gewichtsth. des Liebig'schen Kaliumbaryumblutlaugensalzes mit einer Lösung von 4 Gewichtsth. Glaubersalz in der Siedehitze, so ist die Zersetzung unter Ausscheidung von 3 Gewichtsth. schwefelsaurem Baryt in kurzer Zeit nach folgender Gleichung beendigt:

$$\left.\begin{matrix}2K\\2Ba\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy + 2NaO,SO_3 = \left.\begin{matrix}2K\\2Na\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy + 2BaO,SO_3.$$

Die abfiltrirte Flüssigkeit giebt je nach ihrer Concentration früher oder später ganz deutliche Krystalle, und zwar bei längerem Stehen solche von bedeutenden Dimensionen. Mein verehrter Lehrer an der Universität Erlangen, Herr Professor Fr. Pfaff hatte die Güte, deren krystallographische Bestimmung zu übernehmen und theilt mir darüber Folgendes mit:

„Eigenthümlich ist dagegen*) die Form der Verbindung $\left.\begin{matrix}2K\\2Na\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy.16HO$. Man erwartet sie ebenfalls isomorph mit den zuerst Genannten. Die Krystalle gehören aber dem rhombischen Systeme an und besteht das grosse mir überschickte Exemplar aus folgenden einfachen, auf beiliegender Figur gezeichneten Flächen: das Rhombenoktaëder o ist durch $c = (c : \infty a : \infty b)$ und durch $a = (a : \infty b : \infty c)$ an zwei Paaren seiner Ecken abgestumpft. Das Anlegegoniometer, welches bei der Mattheit des Krystalls allein anzuwenden war, ergab für den Winkel der



*) Herrn. Prof. Pfaff übersandte ich auch Krystalle von $\left.\begin{matrix}3K\\NH_4\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy$, von $\left.\begin{matrix}2K\\2NH_4\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy$ und $\left.\begin{matrix}3Na\\HN_4\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy$, welche nach dessen Bestimmung sämmtlich dem quadratischen Systeme angehören.

Digitized by Google

Kanten o/o' und o/o', in a gegen einander $95^1/_4{}^0$. Neigung zweier Flächen o/o', in der Kante $a:b$ $116^3/_4{}^0$, in der Kante $b:c$ $103^1/_2$ o. Der Habitus der Krystalle erinnert übrigens auffallend an den der 3 ersten Verbindungen; wir hätten hier krystallographisch ein analoges Verhalten wie bei Kali- und Natronfeldspath."

Da bei Zerlegung des Liebig'schen Salzes ausser den vorauszusehenden Producten keine weiteren Substanzen entstehen, so genügten mir zur Feststellung der Formel von der trocknen Verbindung $\left.\begin{matrix}2K\\2Na\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy)$ einige Cyanbestimmungen. Ich habe mich neuerdings davon überzeugt, dass aus den löslichen, dem Typus des gelben Blutlaugensalzes entsprechenden Doppelcyantüren durch überschüssiges Chlorkupfer das Cyan und Eisen vollständig gefällt und demnach genaue Resultate erhalten werden. Auf diese Weise ausgeführte Analysen ergaben im Mittel 46,15 Cyan und 16,60 Eisen, während die oben aufgestellte Formel 46,37 Cyan und 16,64 Eisen verlangt. Dieses Metall suchte ich „annäherungsweise" auch dadurch zu bestimmen, dass ich die Verbindung, mit trocknem, kohlensauren Natron gemengt, in eine ziemlich bedeutende Menge von eben schmelzendem Salpeter eintrug. Ich erhielt so 15,86 p.C. Eisen.

Die Wasserbestimmung des Dikaliumnatriumeisencyantürs ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, weil selbst ziemlich kleine Krystalle Mutterlauge*) einschliessen. Um diese möglichst zu beseitigen, wurden die Krystalle fein pulverisirt und dann wegen ihrer Verwitterbarkeit rasch zwischen Fliesspapier getrocknet. Bis 160° lässt sich das Doppelcyantür ohne Zersetzung erhitzen; bei dieser Temperatur ergaben die Bestimmungen des Krystallwassers im Mittel 32,13, eine Zahl, welche entschieden als zu hoch angesehen werden muss. Um mich davon sicher zu überzeugen, machte ich auch mit dem krystallisirten und gepressten Salze einige Cyanbestimmungen. Ich fand so 31,89 Cyan, eine Quantität,

*) Der Wassergehalt der ganzen Krystalle variirt zwischen 34 bis 37 p.C.

Digitized by Google

welche bei Berücksichtigung des Minus an Cyan und des Plus an Wasser zu der Formel führt:

$$\left.\begin{matrix}2K\\2Na\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy.16HO.$$

Das krystallisirte Dikaliumnatriumeisencyanür ist von blassgelber Farbe; es schmeckt kühlend salzig mit stark bitterem Nachgeschmack, löst sich in 1,5 kaltem und in einer weit geringeren Quantität von siedendem Wasser. Selbst aus verdünntem Weingeist erhält man es nicht in Blättchen, wie die meisten anderen Doppelcyanüre, sondern in ziemlich grossen, körnigen Exemplaren. In feuchter Atmosphäre und in gut verschlossenen Gefässen hält es sich unverändert lange Zeit; der trockenen Luft preisgegeben, unterliegt es der theilweisen Verwitterung. 3,555 Grm. der grob gepulverten Verbindung wurden im Spätherbste 6 Wochen lang der Luft ausgesetzt; sie wogen nun 3,200 und hatten also 10 p.C. Wasser verloren. — Dass von Laurent Doppelsalze von Kalium- und Natriumeisencyanid erhalten worden sind, ist mir bekannt. Nirgends habe ich jedoch bis jetzt gefunden, dass Kalium- und Natriumeisencyanür auf dem Wege der Krystallisation vereinigt wurden. Mit der Lösung dieser Frage bin ich eben beschäftigt; gelingt sie nicht, so scheint mir die Art und Weise der Umsetzung des Liebig'schen Kaliumnatriumsalzes ein weiterer Beweis dafür zu sein, dass dasselbe nicht als Doppelsalz betrachtet werden darf.

$\left.\begin{matrix}2K\\2Na\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy$ entsteht auch durch Zersetzung des nachfolgenden Salzes oder von $\left.\begin{matrix}2K\\Na\\NH_4\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy$ mittelst Aetznatron, dann durch Behandlung von $\left.\begin{matrix}3K\\Na\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy$ mit Natriumamalgam. Die schöne Reaction von Weltzien eignet sich überhaupt vortrefflich, um Leichtmetalle in die Atomengruppe der dem Typus des Kaliumeisencyanids entsprechenden Verbindungen einzuschieben und dadurch Doppelcyanüre herzustellen.

So finden z. B. folgende Umbildungen statt:

Digitized by Google

$$3KCy.\dot{F}e_2Cy_3 + NaHg_X = \left.\begin{matrix}3K\\Na\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy + xHg$$

$$3KCy.Fe_2Cy_3 + NH_4Hg_X = \left.\begin{matrix}3K\\NH_4\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy + xHg \text{ u. s. w.}$$

Das Dikaliumammoniumeisencyanür wurde erhalten durch Kochen des Liebig'schen Salzes $\left.\begin{matrix}2K\\2Ba\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy$ mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak*). Die Umsetzung gelingt auch mit allen jenen Ammoniaksalzen, deren Säuren mit Baryt unlösliche Salze bilden. Die Analysen ergaben im Mittel 40,83 Cyan und 14,66 Eisen. Das Wasser konnte nur annäherungsweise bestimmt werden, weil bei der Temperatur, bei welcher man sicher sein konnte, dass alles Wasser ausgetrieben war, auch schon Ammoniak entwich. Die gefundenen Werthe veranlassen mich zur Aufstellung der Formel $\left.\begin{matrix}2K\\2NH_4\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy.6HO$, welche verlangt:

Cyan	41,00
Eisen	14,72
Wasser . . .	14,20

Die Verbindung $\left.\begin{matrix}2K\\2NH_4\end{matrix}\right\}4Cy.2FeCy.6HO$ krystallisirt in glänzend gelben Tafeln, welche nach der Untersuchung von Pfaff dem quadratischen Systeme angehören, und zwar dieselbe Krystallform und dasselbe optische Verhalten zeigen, wie das gewöhnliche Blutlaugensalz. Die Krystalle lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 3,5 Th. Wasser; bei höherer Wärme werden sie in ungleich grösserer Quantität aufgenommen. Beim Erhitzen entwickeln sich Blausäure und Cyanammonium.

Durch Kochen mit Kali, Natron, Magnesia u. s. w. erfolgt unter Bildung entsprechender Doppelcyanüre Entwickelung von Ammoniak; die Carbonate der genannten Basen veranlassen die Ausscheidung von kohlensaurem Ammoniak. Erst nach Monaten ist durch Auftreten von Berlinerblau eine Zersetzung sichtbar.

*) Mit der Einwirkung von schwefelsauren Doppelsalzen: $\left.\begin{matrix}RO\\MO\end{matrix}\right\}2SO_3$, bin ich eben beschäftigt.

Digitized by Google

III.

Ueber die phosphorige Säure und deren Salze.

Von

Rammelsberg.

(Monatsber. d. Berl. Akad. Aug. 1866.)

Die Mehrzahl der unorganischen Säuren ist dadurch charakterisirt, dass sie Salze giebt, welche entweder an und für sich wasserfrei sind, oder, wenn sie Wasser enthalten, dasselbe in höherer Temperatur abgeben. Da sie nach dem Verlust des Wassers noch ihr früheres Verhalten zeigen, und da ihre Säure sich alsdann mit allen ihren ursprünglichen Eigenschaften abscheiden lässt, so wird mit Recht angenommen, dass das Wasser als fertig gebildetes, als Hydratwasser, in solchen Salzen enthalten sei. In diese Kategorie gehören auch einige wenige organische Säuren, wie z. B. Oxalsäure und Mellithsäure.

Der grösste Theil der organischen Säuren jedoch, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, liefert Salze, welche eine gewisse Menge Wasserstoff nicht in der Form von Wasser enthalten, da er ohne Zersetzung der Salze sich niemals abscheidet, und auch nur theilweise in Gestalt von Wasser erscheint, wenn die Salze durch trockne Destillation zersetzt werden. Man hat daher gleichfalls mit Recht diesen Wasserstoff als einen Bestandtheil der Säure betrachtet.

Was im Gebiet der organischen Säuren die Regel, das ist in dem der unorganischen gleichsam die Ausnahme. So weit unsere Kenntnisse bis jetzt reichen, schliessen sich bloss die Säuren des Phosphors in dieser Beziehung den organischen an, aber es besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen den Salzen der Phosphorsäure einerseits und denen der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure andererseits. Denn die normalen phosphorsauren Salze enthalten keinen Wasserstoff, und die sauren Salze, welche in höherer Temperatur Wasser verlieren, gehen dadurch in Salze über, deren Säuren, an und für sich von der Phosphorsäure wohl unterschieden,

Digitized by Google

doch durch Aufnahme der Elemente des Wassers wieder in die gewöhnliche Phosphorsäure zurückkehren. Das Radical der verschiedenen Phosphorsäuren ist in der Glühhitze unzersetzbar, es ist wasserstofffrei. Dagegen wissen wir durch die klassischen Untersuchungen H. Rose's vor fast vierzig Jahren, dass alle Salze der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure chemisch gebundenes Wasser enthalten, welches sie durch Zersetzung ebensowenig verlieren können als diess bei den Ammoniaksalzen der Fall ist.

Durch Graham's und Liebig's Arbeiten, die ein- und mehrbasischen Säuren betreffend, wurde die Aufmerksamkeit von neuem auf jene beiden Säuren des Phosphors gelenkt, und Würtz suchte, gestützt auf eigene Versuche und die älteren H. Rose's, zu zeigen, dass die unterphosphorige Säure eine einbasische Säure sei, deren Salze 2 At. Wasser enthalten, die phosphorige Säure aber eine zweibasische, deren normale Salze wenigstens 1 At. Wasser enthalten, dessen Elemente mit denen der Säure selbst innig vereinigt sind.

Würtz, dessen Arbeiten die Constitution beider Säuren zum Ziel hatten, sah sich zu dem Ausspruch geführt, dass die Theorie der Wasserstoffsäuren sich zur Erklärung der Thatsachen besser eigne als die herrschende.

Wir wissen, dass die Theorie der mehrbasischen Säuren in der That erst fruchtbar geworden ist, seit jene Theorie der Wasserstoffsäuren ihren Platz im Gebiet der modernen Chemie eingenommen hat. Was Dulong und Davy vor fünfzig Jahren zur Versöhnung des Zwiespalts gleichsam als Vorschlag aussprachen: Alle Säuren sind Wasserstoffsäuren, das ist bereits ein wesentlicher Satz geworden, und hat in Verbindung mit den neueren Anschauungen über die Basen und die Salze wesentlich dazu beigetragen, dieses wichtige Gebiet der Chemie zu ordnen und zu klären.

Wir sagen also jetzt: es giebt ein- und mehrbasische, monohydrische und polyhydrische Säuren, je nachdem in ihren normalen Salzen 1 oder *n* At. eines einwerthigen Metalls (*K, Na, Ag*) die Stelle von 1 oder *n* At. Wasserstoff in der Säure einnehmen. Für die meisten unorganischen Säuren ist die Frage entschieden, welcher Abtheilung sie angehören, für

Digitized by Google

manche ist sie indess noch offen und zu diesen gehört die *phosphorige Säure.*

H. Rose hatte gefunden, dass diejenigen phosphorigsauren Salze, welche auf 1 At. Säure 2 At. einer feuerbeständigen Basis enthalten, sich vorzugsweise bilden, und daher als normale zu bezeichnen sind. Er hatte ferner gefunden, dass manche dieser Salze *ein* At. chemisch gebundenes Wasser enthalten, andere dagegen *zwei* Atome. Zu den ersteren gehören nach ihm das Mangan-, Blei- und Zinnsalz, zu den letzteren die Salze von Baryt, Strontian, Kalk, Zink etc. Beide Klassen unterscheiden sich nach ihm durch ihr Verhalten in der Hitze, obwohl bei ihrer Zersetzung niemals Wasser frei wird; diejenigen mit 1 At. Wasser entwickeln ein Gemenge von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff und hinterlassen ein basisches Phosphat $= \dot{R}_5\ddot{P}_2$; die 2 At. Wasser enthaltenden dagegen entwickeln nur Wasserstoff und bilden Pyrophosphate.

Hiernach hätten wir zwei Arten von phosphorigsauren Salzen, nämlich

1) $\dot{R}_2\ddot{P} + \dot{H} = HR_2PO_3$, wenn R einwerthig,
und $= H\overset{\shortparallel}{R}PO_3$, wenn $\overset{\shortparallel}{R}$ zweiwerthig,

2) $\dot{R}_2\ddot{P} + 2\dot{H} = H_4R_4P_2O_7$
und $= H_4\overset{\shortparallel}{R}_2P_2O_7$.

Da sich der Wasserstoff in keinem dieser Salze durch ein Metall ersetzen lässt, so sind es keine sauren Salze. Gehört er aber der Säure selbst an, so wäre die Säure beider Arten von Salzen verschieden,

in der ersten $= H_3PO_3$
in der zweiten $= H_8P_2O_7$,

eine Annahme, zu welcher man sich schwer entschliessen möchte, wenn man sich erinnert, dass alle diese Salze aus der nämlichen Säure sich darstellen lassen und durch keinerlei Reaction sich sonst unterscheiden.

Steht es denn aber unzweifelhaft fest, dass gewisse phosphorigsaure Salze gegen 1 At. eines zweiwerthigen Metalls nur 1 At. Wasserstoff, andere dagegen 2 At. desselben enthalten?

Digitized by Google

Würtz, welcher diesen Punkt nothwendig festzustellen hatte, um die Frage über die Constitution der Säure zu lösen, stellte allerdings die Behauptung auf, alle normale phosphorigsaure Salze seien = PHO_4,2RO, mit anderen Worten: sie enthalten nur die Elemente *eines* Atom Wasser, allein er hat von allen den Salzen, bei welchen H. Rose das Gegentheil behauptet, nur das Barytsalz untersucht, und die leider sehr kurze Notiz darüber besagt, dass seine Resultate mit denen H. Rose's vollkommen übereinstimmen, während die Formel PHO_4, 2BaO, HO und die Bemerkung, diess HO sei Krystallwasser und entweiche bei 150—200°, jene Behauptung geradezu aufhebt, denn wenn das wasserfreie Salz PHO_4, 2BaO ist, so enthält es die Elemente von nur einem Atom Wasser, und diess widerspricht den Angaben H. Rose's.

Desshalb hat auch der Letztere die Ansicht Würtz's von der Constitution der phosphorigen Säure für unstatthaft erklärt.

Wie man sieht, ist die Frage noch unerledigt. Der Uebertragung der neuen Ansichten auf die phosphorige Säure und deren Salze stände jene Verschiedenheit des Wasserstoffgehalts in letzteren durchaus im Wege. Dazu kommt ein Irrthum in den Angaben von Würtz, das Barytsalz betreffend, welches für die Entscheidung der Frage gerade von besonderer Wichtigkeit ist. Das Wasser, welches dieses Salz beim Trocknen verliert, beträgt nach Würtz 2,6 p.C., während die Rechnung lehrt, dass 1 At. Wasser fast genau = 4 p.C. sein würde.

Diese Umstände haben mich veranlasst, das Studium der phosphorigsauren Salze zunächst in der Absicht vorzunehmen, die Grösse des Wasserstoffgehalts möglichst genau festzusetzen.

Es war ferner wünschenswerth, die Natur der Rückstände näher zu prüfen, welche diese Salze beim Glühen in verschlossenen Gefässen hinterlassen, weil H. Rose's Untersuchungen einer Zeit angehören, in welcher man die Modificationen der Phosphorsäure noch nicht kannte.

Ueber ihre Darstellung ist im Allgemeinen wenig zu sagen und die Angaben H. Rose's sind auch heute noch vollkommen gültig. Der flüssige Chlorphosphor war über Phosphor destillirt, um eine Beimischung des festen Pentachlorids zu vermeiden. In der Regel diente diess durch Wasser er-

Digitized by Google

haltene Gemisch von phosphoriger und Chlorwasserstoffsäure, welches mit Ammoniak oder kohlensaurem Natron nicht bis zur Neutralisation versetzt war, bevor das betreffende Erd- oder Metallsalz hinzugefügt wurde.

Die Untersuchung der phosphorigsauren Salze bietet, wie schon Würtz bemerkt, manche Schwierigkeiten dar. Unfähig deutliche Krystalle zu bilden, geben sie als Niederschläge keine Bürgschaft für ihre Reinheit; erst die Bestimmung des Atomverhältnisses von Metall und Phosphor lässt erkennen, ob man es mit einem normalen oder sauren Salze oder mit einem Gemenge zu thun habe. Die Bestimmung des Wassers welches als solches vorhanden ist, durch Trocknen bei allmählich gesteigerter Temperatur, soweit diess ohne Zersetzung der Salze möglich ist, d. h. bis 300—350°, liefert Zahlen, die natürlich durch die Menge des hygroskopischen Wassers beeinflusst werden. Die Bestimmung des Phosphors nach vorgängiger Oxydation des Salzes, am besten mittelst Chlorwasserstoffsäure und chlorsauren Kalis, und durch Fällung mit Magnesiamischung, ist nur beim Baryt-, Strontian- und Kalksalz einigermaassen genau, umständlich und ungenau bei den Metallsalzen, so dass sie nur dazu dient, um zu constatiren, dass das fragliche Erd- oder Metallsalz gleiche Atome Metall und Phosphor enthält, d. h. ein normales phosphorigsaures Salz sei. Für die Berechnung des Wasserstoffs (oder des chemisch gebundenen Wassers im früheren Sinne) im wasserfreien Salz ist es mithin besser, den Phosphorgehalt selbst zu berechnen.

Die directe Bestimmung des Phosphors mittelst Quecksilberchlorid in der chlorwasserstoffsauren Auflösung giebt, wie Versuche mit dem Barytsalze zeigten, im günstigsten Falle, im verschlossenen Gefässe, statt 100 Th. Phosphor nur 93,4 Th., und ist daher, obwohl H. Rose sie als genau empfohlen hat, für den vorliegenden Zweck nicht benutzbar.

Ich werde nun im folgenden eine Uebersicht der von mir bisher erlangten Resultate geben.

Vor allen anderen habe ich das *Barytsalz* mehrfach untersucht. Aus einer schwachsauren Flüssigkeit gefällt, ist es rein und von constanter Zusammensetzung. Aber gleich den

Digitized by Google

übrigen Salzen von lockerer feinkrystallinischer Beschaffenheit, enthält es hygroskopisches Wasser, und selbst nach längerem Aufbewahren über Schwefelsäure oder nach dem Trocknen bei 100° kommt Wasser zum Vorschein, wenn man es einer höheren Temperatur, 200—300° aussetzt. Dennoch ist die gesammte Wassermenge nicht grösser als 1,5—1,9 p.C. Es möchte das Einfachste sein, das Barytsalz gleich dem Bleisalze als frei von Krystallwasser zu betrachten. Zehn Bestimmungen des Baryums ergaben, auf das getrocknete Salz berechnet, 60,92 p.C. dieses Elements, woraus sich der Phosphor zu 13,78 p.C. berechnet (die directen aber aus einleuchtenden Gründen nicht sonderlich genauen Bestimmungen gaben im Mittel 13,98 p.C.).

Da das Barytsalz der phosphorigen Säure die Frage entscheiden muss, ob die Behauptung H. Rose's richtig ist, dass in ihm und anderen 1 At. Metall ($\overset{II}{R}$) gegen 2 At. Wasserstoff enthalten ist oder die Annahme von Würtz, dass in allen phosphorigsauren Salzen zweiwerthiger Metalle jenes Verhältniss = 1 : 1 sei, so möge es gestattet sein, etwas näher auf die Rechnung einzugehen.

Der phosphorigsaure Baryt ist entweder = $HBaPO_3$ oder $H_4Ba_2P_2O_7$, d. h. gleichsam $Ba_2P_2O_5 + H_2O$ oder H_4O_2. Berechnet man also, von dem gefundenen Baryumgehalt ausgehend, die Atomgruppe $Ba_2P_2O_5$, so muss der Rest H_2O oder H_4O_2 entsprechen, der Sauerstoff dieses Restes muss = $^1/_5$ oder = $^2/_5$ von dem jener Gruppe sein.

2Ba	=	274	60,92
2P	=	62	13,78
5O	=	80	17,80
		416	92,50

92,5 : 7,5 = 416 : 33,75.

Da 33,75 nahezu H_4O_2 = 36 sind, oder da $^8/_9$. 33,75 = 30 fast genau = $^2/_5$. 80 = 32 sind, so kann kein Zweifel herrschen, dass in dem getrockneten phosphorigsauren Baryt, welcher bei seiner Zersetzung in der Glühhitze kein Wasser ausgiebt, 2 At. Wasserstoff gegen 1 At. Baryum enthalten sind, dass H. Rose vollkommen Recht hatte, und die Annahme von Würtz unbegründet ist.

Digitized by Google

Dem Barytsalz entsprechen aber auch das Strontian- und Kalksalz. Aus dem *phosphorigsauren Strontian* entweichen 9 p.C. Wasser; bei 250° ist das Salz wasserfrei. In diesem Zustande enthält es nach meinen Versuchen 49,93 p.C. Strontium. Da

2Sr	=	176	49,93
2P	=	62	17,59
5O	=	80	22,70
		318	90,22

Nun ist

$$90{,}22 : 9{,}78 = 318 : 34{,}5$$

mithin beträgt der Rest auch hier nahezu $36 = H_4O_2$. — Das lufttrockene Salz enthält 2 Mol. Wasser.

Der *phosphorigsaure Kalk* verliert beim Trocknen 13 p.C. Wasser; in dem entwässerten Salze finde ich 31,3 p.C. Calcium.

2Ca	=	80	31,3
2P	=	62	24,26
5O	=	80	31,3
		222	86,86

$$86{,}86 : 13{,}14 = 222 : 33{,}6.$$

33,6 ist aber wiederum nahezu $= 36 = H_4O_2$.

Auch dieses Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser, wovon die Hälfte bei 100° entweicht.

Es steht hiernach fest, dass die bei 200—300° getrockneten Salze von Baryt, Strontian und Kalk

$$H_4Ba_2P_2O_7$$
$$H_4Sr_2P_2O_7$$
$$H_4Ca_2P_2O_7$$

sind, und bei weiterem Erhitzen kein Wasser geben.

Ehe ich weiter gehe, will ich eine Thatsache berühren, die neu und ziemlich unerwartet ist.

Wenn ein phosphorigsaures Salz durch Salpetersäure oxydirt wird, so verwandelt es sich in ein Phosphat. Bei den eben angeführten Salzen der phosphorigen Säure, welche gleichsam Pyrophosphate und Wasserstoff sind, bleibt also ein Pyrophosphat zurück, während der Wasserstoff oxydirt wird. Ich habe nun gefunden, dass das Product zwar die Zusammensetzung eines Pyrophosphats hat, allein eine bedeutende Menge von Metaphosphat und von Oxyd enthält, welches

Digitized by Google

letztere aus einem entsprechenden Theil Nitrat durch das Glühen abgeschieden wird.

100 Th. getrockneter phosphorigsaurer Baryt geben nach H. Rose's und nach meinen Versuchen, wenn sie mit Salpetersäure wiederholt erhitzt und schliesslich geglüht werden, nahe 99 Th. $Ba_2P_2O_7$, worin 61,16 (gefunden 60,87) p.C. Baryum enthalten sind. Allein einerseits zieht Wasser viel Baryt aus, andererseits bleibt beim Digeriren und Kochen mit Chlorwasserstoffsäure ein Theil unaufgelöst, welcher beim Erhitzen leicht zu einem durchsichtigen Glase schmilzt, und 47 p.C. Baryum und 21 p.C. Phosphor enthält, mithin metaphosphorsaurer Baryt, BaP_2O_6 ist, einer jener Modificationen der Säure angehörig, deren Salze in starken Säuren unauflöslich sind. Die weiteren analytischen Data haben gezeigt, dass das Oxydationsproduct des phosphorigsauren Baryts ein Gemisch von 1 Mol. BaO, 1 Mol. BaP_2O_6 und 4 Mol. $Ba_2P_2O_7$ ist, isomer mit 5 Mol. des letzteren.

Zu den phosphorigsauren Salzen zweiwerthiger Metalle, welche schon nach H. Rose's Untersuchungen bei gleicher Menge Metall nur halb so viel Wasserstoff enthalten, also

$$RPO_3$$

sind, gehören das Blei-, Mangan- und Zinnoxydulsalz, nach Würtz auch das Kupferoxydsalz. Ich habe folgende untersucht:

Phosphorigsaures Cadmium verliert über Schwefelsäure etwa 6 p.C., in der Wärme noch eben so viel Wasser. Dann enthält es 57,9 p.C. Cadmium, ist demnach $HCdPO_3$, oder im lufttrocknen Zustande $= 2HCdPO_3 + 3aq$. Die Hälfte des Krystallwassers entweicht beim Trocknen über Schwefelsäure.

Phosphorigsaures Mangan zeigt hinsichtlich des Wassers genau dasselbe Verhalten, auch die Zahlen sind fast dieselben. Das getrocknete Salz lieferte im Mittel von 3 Versuchen 40,04 p.C. Mangan. Das lufttrockne Salz ist demnach

$$HMnPO_3 + aq.$$

Die Hälfte des Wassers geht über Schwefelsäure fort, und ein solches halbgetrocknetes Salz war es, welches H. Rose zu seinen Versuchen benutzt hat.

Phosphorigsaures Kobalt verliert bei 250° im Mittel 20,6 p.C.

Digitized by Google

Wasser und wird blau; der Kobaltgehalt = 34,16 p.C. beweisst, dass es $HCoPO_3 + 2aq$ ist.

Phosphorigsaures Eisenoxyd aus schwach saurer Flüssigkeit gefällt, ist weiss, gab beim Trocknen 30,5 p.C. Wasser und 22,2 p.C. Eisen. Es reiht sich also, obwohl die sechswerthige Atomgruppe Fe_2 enthaltend, den vorhergehenden Salzen an, und ist $H_3FeP_3O_9 + 9aq$.

Jedes der bisher angeführten Salze hat bei der Untersuchung stets dieselben Resultate gegeben, auch wenn es zu verschiedenen Zeiten und mit anderem Material dargestellt war. Nicht dasselbe kann ich jedoch vom Zink-, Nickel- und Magnesiasalz behaupten und theile meine Erfahrungen an diesen Salzen jetzt blos als vorläufige mit, weil ich die Versuche nicht als abgeschlossen betrachte.

Phosphorigsaures Zink. Die von H. Rose diesem Salz zugeschriebene Formel $\dot{Zn}_2\ddot{P} + 6\dot{H} = H_{12}Zn_2P_2O_{11}$ kann als

$$2HZnPO_3 + 5aq$$

oder als

$$H_4Zn_2P_2O_7 + 4aq$$

gedeutet werden, die Versuche geben keinen Anhalt für die eine oder die andere Constitution. Als ich das Salz nach H. Rose's Methode darstellte, erhielt ich $H_{10}Zn_2P_2O_{10}$; da die Verbindung aber bis 250° 20 p.C. Wasser verlor, so kann ihr nicht die Formel

$$H_4Zn_2P_2O_7 + 3aq$$

zukommen, sondern

$$HZnPO_3 + 2aq,$$

wonach der Wassergehalt 19,9 p.C. beträgt, während er im anderen Fall, bei gleichem Zink- und Phosphorgehalt, nur 14,9 p.C. betragen würde.

Als ferner das Salz in phosphoriger Säure aufgelöst und das auskrystallisirte saure Salz mit Wasser behandelt wurde, blieb ein krystallinisches Pulver zurück, welches bis 300° nur eine Spur Wasser abgab, 45,4 Zink und 21,5 Phosphor, d. h. gleiche Atome enthielt, und sehr gut dem wasserfreien Salze $HZnPO_3$, in keinem Falle aber der Verbindung $H_4Zn_2P_2O_7$ entsprach.

Allein seltsamerweise liegen mir auch zwei Analysen

Digitized by Google

vor, die im Mittel 14,6 p.C. Wasser, sonst aber fast denselben Zinkgehalt wie das erste wasserhaltige Salz ergeben, so dass man glauben muss, sie beziehen sich auf das mit diesem isomere Salz

$$H_4Zn_2P_2O_7 + 3aq.$$

Diess unerwartete Resultat ist durch neue Versuche zu constatiren, denn wenn es sich bestätigt, dass die Art der Darstellung eine derartige Verschiedenheit bedingt, oder dass das eine Salz unter Umständen sich in das andere verwandeln kann, so ist diess ein neuer und unerwarteter Gesichtspunkt für die Beurtheilung des vorliegenden theoretischen Problems.

Auch das *phosphorigsaure Nickel*, welches im Mittel nahe 26 p.C. Wasser ergab, lässt noch zweifelhaft, ob es

$$HNiPO_3 + 3aq$$

oder

$$H_4Ni_2P_2O_7 + 6aq$$

sei, da die Nickel- und Phosphorbestimmungen, obwohl im Allgemeinen der letzten Formel günstiger, doch wiederholt werden müssen.

Phosphorigsaure Magnesia, deren Zusammensetzung weder H. Rose noch Würtz ermittelt haben, hat mich viel beschäftigt und doch kann ich über seine Constitution noch kein sicheres Urtheil abgeben. Bei seiner Darstellung ist Ammoniakzusatz zu vermeiden, weil sonst ein viel schwerer lösliches Ammoniakdoppelsalz entsteht. Wenn man die Auflösung von Phosphortrichlorid in Wasser mit kohlensaurem Natron nicht ganz sättigt, ein Magnesiasalz hinzusetzt und das Ganze erhitzt, so entsteht ein starker Niederschlag, welcher lufttrocken ein sehr lockeres, fein krystallinisches Pulver darstellt. Dieses Salz verliert bei 300° nahezu 30 p.C. Wasser, enthält gleiche Atome Magnesium und Phosphor und entspricht recht gut der Formel

$$2HMgPO_3 + 5aq.$$

Als aber phosphorige Säure, durch Abdampfen der Auflösung des Trichlorids in einer Retorte dargestellt, in verdünntem Zustande mit kohlensaurer Magnesia fast gesättigt und die Auflösung erhitzt wurde, fiel ein Salz nieder, welches bei 300° 42,2—42,8 p.C. Wasser verlor, ebenfalls gleiche

Digitized by Google

Atome Magnesium und Phosphor enthielt, dessen Analysen aber auf

$$H_8Mg_2P_2O_9 + 10aq$$

oder besser noch

$$H_3MgPO_4 + 5aq$$

führen. Wie aber auch, weiteren Untersuchungen zufolge, die Entscheidung ausfallen mag, so steht doch fest, dass ein derartiges Salz kein saures ist, dass es einer dritten Reihe normaler phosphorigsaurer Salze angehört, in welchen auf 1 At. zweiwerthigen Metalls 3 oder 4 At. Wasserstoff enthalten sind.

Ammoniak erzeugt in der Auflösung von phosphorigsaurer Magnesia sogleich einen starken krystallinischen Niederschlag, ganz ähnlich der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia. Diese Verbindung verliert in der Wärme Wasser, und dann Ammoniak, und ist

$$H_4Am_2Mg_3P_4O_{12} + 16aq.$$

Sie entspricht mithin dem zuerst erwähnten Magnesiasalz; 4 Mol. desselben $= 4HMgPO_3$ enthalten 4 Mg.; von diesen ist hier 1 At. durch 2 At. des einwerthigen Ammoniums ersetzt.

Was das Verhalten der phosphorigsauren Salze in der Glühhitze betrifft, so hat schon H. Rose gezeigt, dass das Baryt-, Strontian- und Kalksalz sich in Pyrophosphate und Wasserstoff zersetzen. Ich habe die Versuche bei den einzelnen wiederholt, niemals Wasser sich bilden sehen, und glaube, dass das Freiwerden von kleinen Mengen Phosphor von der Einwirkung des Wasserstoffs herrührt, wobei etwas Phosphormetall entsteht, welches bei Zutritt von Sauerstoff unter Abscheidung von Phosphor sich oxydirt. Aus dem Glührückstand des Barytsalzes habe ich durch Zerlegung mit schwefelsaurem Natron und Fällung mit Silbersalz pyrophosphorsaures Silber dargestellt.

Die Salze von Blei, Mangan, Kobalt, Cadmium und Zink, d. h. diejenigen, welche $HRPO_3$ sind, sollen nach H. Rose ein Gasgemenge von H_3P und H_2 geben und ein basisches Phosphat hinterlassen. Er hat diese Salze im wasserhaltigen

Digitized by Google

Zustande erhitzt, und offenbar hat das Wasser dabei eine Rolle gespielt. Wenn man sie, wie ich es stets gethan, im getrockneten Zustande anwendet, so ist die Menge des Phosphorwasserstoffs und überhaupt die des austretenden Phosphors so gering, dass man die Rückstände wesentlich als RPO_3 betrachten darf. Ich nehme auf Grund meiner Versuche an, dass 7 Mol. $HRPO_3$ in

$$3R_2P_2O_7$$
$$RP$$
und H_7

zerfallen, dass jene Rückstände also Gemenge von Pyrophosphat und Phosphormetall sind, welches letztere sich durch die Farbe und das Verhalten der Masse gegen Salpetersäure verräth. Bisweilen äussert der Wasserstoff ausserdem eine reducirende Wirkung, und so sublimirt beim Cadmiumsalz etwas Metall und entsteht beim Eisenoxydsalz Pyrophosphat von Eisenoxydul.

Wenn man in den getrockneten phosphorigsauren Salzen, welche auf keine Art Wasser geben, das Metall durch sein Aeq. Wasserstoff ersetzt, so erhält man zwei oder wahrscheinlich drei verschiedene phosphorige Säuren.

I. HR_2PO_3 (R = K, Na, Am), und
$HRPO_3$ (R = Pb, Cu, Cd, Mn, Co, Zn?)

entsprechen

H_3PO_3 (Formel der krystallisirten Säure).

II. $H_4R_2P_2O_7$ (R = Ba, Sr, Ca, Ni? Zn?)

entspricht

$H_6P_2O_7 = 2H_3PO_3 + H_2O$

III. H_3RPO_4 (R = Mg)

entspricht

$H_5PO_4 = H_3PO_3 + H_2O$

In den Salzen dieser Säuren würde $^2/_3$, $— ^1/_2 — ^2/_5$ des Wasserstoffs durch Metall vertreten sein. Die Säuren selbst stehen unter einander in demselben Verhältniss, wie Meta-, Pyro- und gewöhnliche Phosphorsäure. Aber während das Radical in diesen Säuren, PO, dreiwerthig, ist das der phosphorigen Säuren H(PO) durch Zutritt des H-Atoms zwei-

Digitized by Google

werthig, gleichwie das der unterphosphorigen Säure, $H_2(PO)$ aus ähnlichen Gründen einwerthig. Die Parallele der drei Phosphorsäuren und der drei phosphorigen Säuren ist augenfällig:

I. $\left.\begin{matrix}H_2\\HPO\end{matrix}\right\}O_2$ und $\left.\begin{matrix}H\\PO\end{matrix}\right\}O_2$ Meta-Phosphorsäure

II. $\left.\begin{matrix}H_6\\2HPO\end{matrix}\right\}O_5$ und $\left.\begin{matrix}H_4\\2PO\end{matrix}\right\}O_5$ Pyro-Phosphorsäure

III. $\left.\begin{matrix}H_4\\HPO\end{matrix}\right\}O_3$ und $\left.\begin{matrix}H_3\\PO\end{matrix}\right\}O_3$ Phosphorsäure.

Beispiele von Salzen sind:

I. $\left.\begin{matrix}K_2\\HPO\end{matrix}\right\}O_2$, $\left.\begin{matrix}Mn\\2HPO\end{matrix}\right\}O_2$, $\left.\begin{matrix}Zn\\HPO\end{matrix}\right\}O_2$

II. $\left.\begin{matrix}H_2\\Ba_2\\2HPO\end{matrix}\right\}O_5$, $\left.\begin{matrix}H_2\\Zn_2\\2HPO\end{matrix}\right\}O_5$

III. $\left.\begin{matrix}H_2\\Mg\\HPO\end{matrix}\right\}O_3$

Die Salze II und III erscheinen unter diesem Gesichtspunkt als saure Salze.

Das phosphorigsaure Aethyl aber, die einzige Verbindung, welche keinen H als solchen, sondern 3 At. Aethyl enthält, kann, wie mir scheint, auch als der krystallisirten oder Meta-phosphorigen Säure entsprechend aufgefasst werden, wenn man es als äthylphosphorigsaures Aethyl betrachtet,

$$\left.\begin{matrix}2(C_2H_5)\\(C_2H_5)PO\end{matrix}\right\}O_2.$$

IV.

Ueber einige brom- und jodhaltige ammoniakalische Platinverbindungen.

Die zur Zeit noch zweifelhafte Constitution der ammoniakalischen Platinverbindungen hat P. T. Cleve zu neuen Untersuchungen veranlasst, deren hauptsächlichstes Ziel war, zu

Digitized by Google

erforschen, ob der Chlorgehalt in dem Gros'schen Salz zum Radical gehöre oder gegen Sauerstoff etc. ausgetauscht werden könne (Oefvers. af Acad. Förhandl. 22. No. 7, p. 487).

Der Vf. versuchte daher zunächst die dem Gros'schen Chlorid ($Pt_2Cl_2,2NH_3$) correspondirende Bromverbindung darzustellen, weil er der Ansicht war, dass das Brom vielleicht weniger Widerstand als das Chlor bei der Auswechslung gegen andere Metalloide darbieten würde. Die Formeln für alle diese, wie die obige Verbindung, sind verdoppelt, aus Gründen, die sich im Verlauf dieser Mittheilung von selbst darlegen. Wir werden zuerst die vom Vf. dargestellten neuen Verbindungen mit den Namen anführen, die er ihnen selbst beilegt, obwohl diese zu seiner Ansicht über deren Constitution nicht gut zu passen scheinen und der Grund für die Unterscheidung basischer und neutraler Bromide, Nitrate etc. nicht recht einleuchtet. Die theoretischen Anschauungen geben wir am Schluss.

A. *Diaminplatinabromid*, $Pt_2Br_4,4NH_3$, ein orangegelbes Pulver, welches sich träge in heissem Wasser mit gelber Farbe löst und beim Erkalten in glänzenden kleinen Doppelpyramiden krystallisirt. Mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, giebt es $^3/_4$ seines Bromgehalts ab und aus der sauren Lösung krystallisirt das Salz, Pt_2, Br, O_3, $4NH_3$, $2\ddot{N}$, $\dot{H}$. — Es wird gewonnen durch Wechselzersetzung des neutralen Bibrombinitrats des Diaminplatinabromoxyds (s. unten) mit Bromammonium.

A a. *Diaminplatinabromchlorid*, $Pt_2Br_2Cl_2,4NH_3$, mikroskopische Doppelpyramiden von gelber Farbe, schwerlöslich in Wasser. Man erhält es sowohl durch Zersetzung des Gros'schen Nitrats mit Bromammonium, als durch Behandlung des neutralen Bibrombinitrats des Diaminplatinabromoxyds mit Salmiak.

Es zersetzt sich mit Silbernitrat in Chlor- und Brom-Silber und ein Gemenge von

$$Pt_2BrO_34NH_32\ddot{N}\dot{H} \text{ und } Pt_2ClO_34NH_32\ddot{N}\dot{H}.$$

A b. Durch Salzsäure geht es in $Pt_2BrCl_34NH_3$ über, welche Verbindung ganz rein durch Einwirkung der Salz-

Digitized by Google

säure auf $Pt_2BrO_34NH_32\ddot{N}\dot{H}$ als ein citronengelbes in Wasser fast unlösliches krystallinisches Pulver gewonnen wird.

Ac. *Basisches Diaminplatinabromid,* $Pt_2Br_3O4NH_3,\dot{H}$, schwerlösliche gelbe vierseitige Prismen, die man durch Fällung des Salzes $Pt_2BrO_3,4NH_3,2\ddot{N},\dot{H}$ mit Bromammonium erhält.

Ad. *Basisches Diaminplatinabromchlorid,* $Pt_2BrCl_2O,4NH_3,\dot{H}$, ganz ähnlich dem vorigen und eben so darstellbar, indem man Salmiak statt Bromammonium zur Zersetzung anwendet. Behandelt man es mit concentrirter Salzsäure, so tauscht es Sauerstoff und Wasser gegen Chlor ein.

Ae. Ein anderes basisches Salz $Pt_2ClBr_2O4NH_3,\dot{H}$, welches weisse mikroskopische Nadeln bildet, entsteht bei Fällung des Salzes $Pt_2ClO_34NH_3\ddot{N}_2\dot{H}$ mit Bromammonium.

B. *Nitrate des Diaminplatinabromoxyds:*

1) Neutrale Salze.

a) Das *Bibrombinitrat,* $Pt_2Br_2O_24NH_3,\ddot{N}_2$. Dünne Schuppen von Farbe und Glanz des Jodbleis, ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich. Verliert bei 180° nichts am Gewicht, in höherer Temperatur dagegen Brom. Man bereitet es durch Behandlung des Nitrats der ersten Reiset'schen Base $PtO,2NH_3\ddot{N}$ mit Brom.

Gegen Reagentien verhält sich das Salz so: mit concentrirter Kalilauge entwickelt es erst beim Erhitzen langsam Ammoniak, mit Silbernitrat giebt es nach einigem Kochen den halben Gehalt an Brom ab und liefert $Pt_2BrO_34NH_3\ddot{N}_2\dot{H}$, mit phosphorsaurem Natron giebt es einen Niederschlag $Pt_2BrO_34NH_3\ddot{P} + 4\dot{H}$, mit kohlensaurem Natron gelbe Fällungen von wechselnder Zusammensetzung. Ammoniak bringt in der Kälte einen weissgelben Niederschlag hervor, der die Zusammensetzung $Pt_4Br_2O_68NH_4,\ddot{N}_3,\ddot{C},\dot{H}_2$ hat und vielleicht ein Gemenge ist, in der Kochhitze entsteht ein blassgelbes krystallinisches Salz, welches der Formel $Pt_2Br_2O_24NH_3,\ddot{N}\dot{H}$ sich nähert.

Wegen des Verhaltens gegen Silbernitrat und Natronphosphat hat der Vf. dem Salz die obige Formel ertheilt, statt der einfachern halbirten.

Digitized by Google

b) *Monobromtrinitrat,* $Pt_2BrO_3 4NH_3,\ddot{N}_3$, kleine orangegelbe, vierseitige Prismen, die durch Wasser zersetzt werden und dabei $^1/_3$ ihrer Salpetersäure verlieren und dafür Wasser aufnehmen. Man erhält das Salz durch Einwirkung von Salpetersäure auf das unten erwähnte basische Monobrombinitrat.

c) *Monobrombisulfonitrat,* $Pt_2BrO_3 4NH_2\ddot{S}_2\ddot{N},\dot{H}_2$, gelbe, mikroskopische Nadeln, die man durch Auflösen des basischen Monobrombinitrats in concentrirter Schwefelsäure und Zusatz von Wasser erhält.

2) Basisches Salz.

Monobrombinitrat, $Pt_2BrO_3,4NH_3,\ddot{N}_2,\dot{H}$. Platte, strohgelbe Prismen, sehr schwer in kaltem, nicht wenig in kochendem Wasser löslich. Sie bilden sich durch Zersetzung des Salzes A oder B, 1, a mittelst salpetersauren Silberoxyds.

C. *Sulfat des Diaminplatinabromoxyds,* $Pt_2Br_2O_2,4NH_3,\ddot{S}_2$.

Ein schweres, citronengelbes, krystallinisches Pulver, welches aus dem Sulfat der 1. Reiset'schen Base $PtO(NH_3)_2\ddot{S}$ durch Einwirkung von Brom entsteht. Durch Kochen mit schwefelsaurem Silbernitrat verliert es seinen ganzen Bromgehalt und geht in das Salz $Pt_2O_4,4NH_3,\ddot{S}_3,\dot{H}_4(Ca)$ über.

D. *Bichromat des Diaminplatinabromoxyds,* $Pt_2Br_2O_2,4NH_3,\ddot{C}r_4$.

Schwerlösliche, orangegelbe, rhombische Tafeln, die sich durch Wechselzersetzung von Kalibichromat und dem Nitrat B 1 a bilden.

E. *Oxalate des Diaminplatinabromoxyds.*

a) *Das neutrale Bibromoxalat,* $Pt_2Br_2O_2,4NH_3,\ddot{C}_2$, entstanden durch Behandlung des Salzes B, 1, a mit Oxalsäure, bildet citronengelbe schwerlösliche mikroskopische Tafeln.

b) *Das basische Monobromoxalat,* $Pt_2BrO_3,4NH_3,\ddot{C}_2\dot{H}$, erhält man bei Fällung des Salzes B, 2 mit oxalsaurem Ammoniak. Es bildet schwach gelbe mikroskopische Nadeln, die in Wasser äusserst schwerlöslich sind.

Lässt man Oxalsäure auf das Salz B, 2 einwirken, so entstehen Kohlensäure, Stickoxyd, Ameisensäure und blaue, metallglänzende, sechsseitige Tafeln.

Digitized by Google

F. *Carbonat des Diaminplatinabromoxyds*,
$Pt_2BrO_3,4NH_3\dot{C}_3 + 4\dot{H}_2$.

Erbsengelbe, mikroskopische Krystallkörner, die bei Behandlung des Salzes B, 1, a mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak in der Wärme entstehen. Die Formel hält der Vf. nicht für ganz zuverlässig.

G. *Phosphat des Diaminplatinabromoxyds*, $Pt_2BrO_3,4NH_3\ddot{\dot{P}} + 4\dot{H}$.

Es scheidet sich als schwerlöslicher, hellgelber Niederschlag aus, wenn Salz B, 1, a mit gewöhnlichem, phosphorsauren Natron ersetzt wird.

H. *Diaminplatinajodid*, $Pt_2J_4,4NH_3$.

Federähnliche, dunkelbraune Aggregate, die sich bei Zusatz von überschüssigem Jodkalium zu dem Gros'schen Nitrat bilden. Behandelt man das Salz mit Silbernitrat, so verliert es den ganzen Jodgehalt, mit Ammoniak dagegen nur die Hälfte des Jods und man erhält ein gelbes Pulver. Durch Quecksilber wird ihm ebenfalls Jod entzogen und aus der Lösung scheiden sich farblose, fettglänzende Schuppen, wahrscheinlich des Jodids der 1. Reiset'schen Base aus.

I. *Diaminplatinajodchlorid*, $Pt_2(ClJ)_4,4NH_3$.

In dieser Verbindung scheinen Jod und Chlor in sehr wechelnden Verhältnissen einander zu ersetzen, wenigstens erhielt der Vf. keine von constanter Zusammensetzung.

K. *Nitrat des Diaminplatinajodoxyds*, $Pt_2J_2O_2,4NH_3,\ddot{\dot{N}}_2$.

Braunschwarzes, krystallinisches Pulver, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich und daraus in diamantglänzenden Schuppen anschiessend. Man bereitet es durch Einwirkung von Jod auf das Nitrat der 1. Reiset'schen Base.

Durch Schütteln mit Quecksilber wird das Salz entfärbt und die Lösung giebt beim Verdunsten farblose Nadeln, die höchst wahrscheinlich das Nitrat der 1. Reiset'schen Base sind.

Ka. Durch Kochen mit Silbernitrat bis zur Farblosigkeit wird alles Jod abgeschieden und man erhält das Salz $Pt_2O_4,4NH_3,\ddot{\dot{N}}_3\dot{H}$, welches identisch mit dem zu sein scheint, das Gerhardt durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Nitrat der 1. Reiset'schen Base darstellte.

Digitized by Google

L. *Sulfat des Diaminplatinajodoxyds*, $Pt_2J_2O_2,4NH_3,\ddot{S}_2$.

Ein leberbraunes Pulver, welches durch Einwirkung von Jod auf das Sulfat der 1. Reiset'schen Base sich bildet.

M. *Monaminplatinajodid*, PtJ_2NH_3.

Ein russschwarzes, kaum krystallinisches Pulver, das durch Behandlung des Jodids der 2. Reiset'schen Base mit Jod entsteht. Diese Verbindung gehört augenscheinlich zu Gerhardt's Platinamidverbindungen.

Alle die aufgezählten Salze, mit Ausnahme von M, betrachtet der Vf. als zurückführbar auf eine einzige Base, deren Hydrat die Zusammensetzung $Pt_2O_4,4NH_3 + 4\dot{H}$ besitzen müsste. Folglich dürften sowohl Brom, wie Jod, und ebenso Chlor in den entsprechenden Salzen, zu denen auch die Gros'schen gehören, nicht im Radical enthalten sein, sondern die Rolle elektronegativer Bestandtheile spielen. Dafür meint der Vf. vollständige Beweise in den Händen zu haben

1) im Verhalten von C zu Silbersulfat,
2) „ „ „ K „ Silbernitrat,
3) „ „ „ Gros'-Nitrat zu Jodkalium, wobei H entsteht.

Gegen die Annahme obiger Base könnte man einwenden, dass ein Salz, worin alle 4 Aeq. Wasser durch 4 Aeq. Sauerstoffsäuren ersetzt wären, nicht existirt. Der Vf. hat aber inzwischen dergleichen gewonnen, nämlich

$$Pt_2O_4,4NH_3,\ddot{S}_4 + 2\dot{H}$$
$$Pt_2O_4,4NH_3,\ddot{N}\ddot{P} + 2\dot{H}$$
$$Pt_2O_4,4NH_3,\ddot{N}_2,\ddot{N}_2.$$

Nimmt man nun jene Basis $Pt_2O_4,4NH_3 + 4\dot{H}$ an und denkt sich darin den Sauerstoff theilweis oder ganz durch Salzbildner oder das Wasser durch Sauerstoffsäuren ersetzt, so lassen sich folgende 3 Gruppen Verbindungen ableiten, in deren Formeln $R = Pt_2(NH_3)_4$, S = 1 Aeq. Salzbildner, A = 1 Aeq. einbasische Säure und $\dot{H}$ = 1 Aeq. Hydratwasser bedeuten:

1.	2.	3.
a) RS_4	a) RO_4A_4'	a) RS_3OA
b) $RS_3O\dot{H}$	b) $RO_4A_3\dot{H}$	b) $RS_2O_2A_2$

Digitized by Google

1.	2.	3.
c) $RS_2O_2\dot{H}_2$	c) $RO_4A_2\dot{H}_2$	c) $RS_2O_2A\dot{H}$
d) $RSO_3\dot{H}_3$	d) $RO_4A\dot{H}_3$	d) RSO_3A_3
		e) $RSO_3A_2\dot{H}$
		f) $RSO_3A\dot{H}_2$.

Von den im Vorstehenden aufgezählten Verbindungen gehören nun

zum Schema 1, a die Verbindungen A, Aa, Ab und H,
" " 1, b " " Ac, Ad, Ae,
" " 2, a " " , welche zuletzt auf p. 27 genannt sind: $Pt_2O_4(NH_3)_4\ddot{S}_4$ etc.
" " 2, b die Verbindungen Ca und Ka,
" " 2, c " " Gerhardt's $Pt_2H.NH_3$, $O_4\ddot{N}_2\dot{H}_2$,
" " 3, b die Verbindungen B, 1, a, C, D, Ea, K und L, endlich Gros' Salze mit Chlor,
" " 3, c die Verbindung, die aus B, 1, a durch Ammoniak entsteht (?),
" " 3, d die Verbindungen $Pt_2BrO_3,4NH_3\ddot{N}_3$; $Pt_2BrO_3,4NH_3\ddot{N},\ddot{S}_2 + 2\dot{H}$; $Pt_2BrO_3,4NH_3\ddot{P} + \dot{H}_4$; $Pt_2BrO_3(NH_3)_4\ddot{C}_3\dot{H}_4$ (?) und wahrscheinlich ein Theil der chlorhaltigen Raewsky'schen Salze,
" " 3, e die Verbindungen B, 2 und Eb.

Vom Schema 1, c und d, 2 d, 3 a und 3 f sind noch keine Verbindungen bekannt.

Die oben hervorgehobene Bereitungsweise einiger Salze durch Zusatz von Jod oder Brom zu Salzen der 1. Reiset'schen Base, so wie der Uebergang letzterer durch Aufnahme von Chlor in die Gros'schen Salze lehren, dass diese Salze sich wie die einer niedrigern Oxydationsstufe (Reiset) zu denen einer höhern (Gros) desselben Radicals verhalten. Der Vf. glaubt daher zu der Annahme Grund zu haben, dass dasselbe Radical $Pt_2(NH_3)_4$ sowohl in der 1. Reiset'schen, wie in der Gros'schen Base enthalten sei, ebenso in den oben angeführten Verbindungen.

Das Oxyd in Reiset's 1. Base ist demnach Pt_24NH_3,O_2 und das in den Gros'schen Salzen $Pt_2(NH_3)_4O_4$.

Digitized by Google

Alle Umstände sprechen dafür, dass in Reiset's Salzen die basischen Eigenschaften durch das Ammoniumoxyd bestimmt werden und somit kehrt der Vf. zu Berzelius' Ansicht über die rationelle Formel jener Base als Platinamid-Ammoniumoxyd zurück, verdoppelt aber die Formel:

$$Pt_2(NH_2)_2\widehat{2}(NH_4O).$$

Da nun keine höhere Oxydationsstufe des Ammoniums als die bekannte anzunehmen statthaft ist, so muss das Plus an Sauerstoff in den Gros'schen Salzen mit Platin verbunden sein und die Base bekommt diese Formel:

$$O_2Pt_2(NH_2)_2\widehat{2}(NH_4O).$$

Das Abweichende in des Vf's. Ansicht von der Berzelius'schen ist folgendes: 1) Verdoppelung der Formel, 2) die Annahme eines gleichen Radicals in Reiset's und Gros' Basen, 3) die Hypothese, dass der Paarling, welcher in der Reiset'schen Base inactiv ist, in der Gros'schen mit chemischen Functionen auftritt.

Für seine Anschauungsweise führt der Vf. folgende Stützpunkte auf: Die Verdoppelung der Formel wird gerechtfertigt durch das Verhalten der Salze A und B, 1, a gegen Silbernitrat; auch scheint das Platin vieratomig zu sein und das Aequivalent 198 zu besitzen. Mehrere Eigenthümlichkeiten der Gros'schen Salze, z. B. die nicht augenblickliche und unvollständige Fällbarkeit durch Silbersalze erklärt sich aus dem bekannten Verhalten der Platinchloride gegen Silbersalze, ferner die oxydirende Wirkung von B, 2 auf Oxalsäure ist wie die des Platinoxyds. Auch die Farblosigkeit der Reiset'schen Salze und dagegen die Färbung der Gros'schen führt den Vf. auf die Bindung des Salzbildners im ersten Fall mit Ammonium, im zweiten mit Platin zurück.

Endlich soll die Geneigtheit der Gros'schen Base, vorzüglich basische Salze zu bilden, ihre Erklärung in der Mehratomigkeit des Platins finden, indem ein Theil des Sauerstoffs direct mit dem Platin verbunden sei.

Digitized by Google

V.

Ueber die Platinbasen.

Zur Unterscheidung der vielen Verbindungen dieser Art, welche namentlich bei der Bereitung einer oder der andern sich gleichzeitig bilden und dabei dem Experimentator so viele Mühe und Verwirrung verursachen, hat E. A. Hadow eine Reihe Versuche angestellt, die zugleich einige neue Verbindungen kennen lehrten (Journ. Chem. Soc. [2] 4, 345).

Die Quelle aller Platinbasen ist das grüne Magnus'sche Salz, dessen Darstellung in grösserem Maassstabe mit Hülfe von schwefliger Säure aus Platinchlorid sehr unsicher ist und oft ganz fehl schlägt. Der Vf. stellte daher das Platinchlorür nach alter Weise durch Erhitzen des Chlorids dar und löste es in warmem, mässig starken Ammoniak. Die braune Lösung gab eingedampft schöne Prismen des salzsauren Diplatosamins, welche entgegen allen bisherigen Angaben*) 1 At. Wasser enthalten, also die Formel N_2H_6PtCl,HO, besitzen. Diess Salz würde der Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen.

Zunächst erhält man daraus Gros' Nitrat, $N_2H_6PtClO.\ddot{N}$, wenn man heisse Lösung von salpetersaurem Diplatosamin in mässig concentrirte Salpetersäure giesst. Dabei scheidet sich ein dicker Krystallbrei von Gros' Nitrat aus, den man auf Asbest abtropfen lässt und aus Wasser umkrystallisirt.

Wenn Gros' Nitrat einige Stunden mit Silbernitrat und etwas Salpetersäure gekocht wird, so ist es nicht möglich, eine chlorfreie Verbindung zu gewinnen, sondern es bildet sich Raewsky's Nitrat, welches jedoch nicht die von diesem Chemiker angegebene Zusammensetzung $Pt_2N_4H_{12}ClO_5\ddot{N}_2$ besitzt, sondern wie schon Gerhardt angiebt, 2 Atome Sauerstoff weniger und der Vf. giebt ihm die Formel

$$Pt_2N_4H_{12}ClO_3\dot{H}\ddot{N}_2.$$

*) Hierin irrt sich der Vf. Schon Reiset selbst giebt (Compt. rend. t. 18, 1103) darin 1 At. H an und so findet sich auch die Formel in Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl., II, § 840, p. 639.
D. Red.

Digitized by Google

Die Umsetzung geschieht so:

$$2(PtN_2H_6ClO\ddot{N}) + \dot{A}g\ddot{N} + \dot{H} = Pt_2N_4H_{12}ClO_3\dot{H}\ddot{N}_2 + AgCl + \ddot{N}.$$

Wird Salmiak im Ueberschuss zu Raewsky's Nitrat gesetzt, so scheiden sich kleine Prismen aus, die mit Alkohol gewaschen aus $Pt_2N_4H_{12}Cl_3O$ bestehen.

Es lassen sich die Platosamin- und Diplatosamin-Salze leicht von einander durch folgende Reaction unterscheiden: die Diplatosamin-Salze bilden mit Platinchlorür sofort das Magnus'sche grüne Salz, welches eines der vielen Doppelsalze darstellt, die das salzsaure Diplatosamin mit anderen Chloriden zu liefern im Stande ist; ferner zeichnen sie sich aus durch die schön grüne oder blaue Färbung oder Niederschlag, welche in ihren stark angesäuerten Lösungen durch salpetrige Säure hervorgebracht wird. Keine von diesen Reactionen theilen die Platosamin-Salze.

Die Gros'schen und Raewsky'schen Salze unterscheiden sich von einander durch ihr Verhalten gegen Salmiak und Glaubersalz, womit die Gros'schen Salze einen Niederschlag, die Raewsky'schen keinen geben, dagegen liefert das Raewsky'sche Nitrat mit sehr verdünntem Platinchlorür einen schönen kupferfarbigen Niederschlag, was Gros' Nitrat nicht thut.

Die Diplatinaminsalze bieten wenig Charakteristisches dar, sie geben mit Chloriden nach einiger Zeit grosse Krystalle des Hydrochlorats und werden durch schweflige Säure zu Diplatosaminsalzen reducirt; die Platinaminsalze werden durch schweflige Säure in Platosaminsalze verwandelt.

Die oben bemerkte Reaction der Diplatosaminsalze, welche bisher übersehen zu sein scheint, hat der Vf. näher untersucht. Er erhielt aus dem Nitrat einen smalteblauen Niederschlag, mikroskopischer Dodekaëder, aus dem Hydrochlorat einen grünen, die beide durch die betreffenden Säuren auszuwaschen sind. Im Wasser lösen sie sich schnell auf mit blauer oder grüner Farbe und dem Geruch nach salpetriger Säure und beim Erwärmen liefern sie unverändertes Diplatosaminsalz unter Weggang der salpetrigen Säure. Ver-

Digitized by Google

setzt man dagegen die kalte wässerige Lösung wieder mit der resp. Säure, so fallen die betreffenden Niederschläge wieder heraus. Diese bestehen daher aus dem Nitrat oder Hydrochlorat, verbunden mit salpetersaurer salpetriger Säure oder mit salzsaurer salpetriger Säure. Da sie sich bei 100° unverändert trocknen lassen, so analysirte sie der Vf., indem er ihren Platingehalt und den aus übermangansaurem Kali absorbirbaren Sauerstoff bestimmte, ausgehend von der Ansicht, dass 1 At. Platin als Diplatosamin nur 1 At. Sauerstoff aufnehmen kann. Es ergab sich, dass der blaue Niederschlag 40,8 p.C. Platin enthält und 6,2 Th. Sauerstoff aufnahm, der grüne enthielt 48,8 Platin und nahm 7,51 Sauerstoff auf. Daraus ergiebt sich die Zusammensetzung des blauen

$$= 2(PtN_2H_6O\ddot{\ddot{N}}) + \ddot{N}\ddot{\ddot{N}},$$

welche 41 p.C. Platin und 6,6 Sauerstoff gebraucht und die des grünen $= 2(PtN_2H_6Cl) + \ddot{N}HCl$, welche 47,94 p.C. Platin und 7,74 Sauerstoff gebraucht.

Der kupferrothe Niederschlag aus Raewsky's Nitrat mit Platinchlorür ist von schwankender Zusammensetzung und schwierig zu analysiren. Der Vf. giebt als seine Formel mit einigem Zagen: $5(N_2H_6Pt_2Cl_2) + N_2H_6Pt_2Cl_2O_2\dot{\ddot{N}}_2$, womit ein auf leichtere und sichere Art dargestelltes Product im Platingehalt übereinstimmt. Dieses entsteht, wenn man das Magnus'sche Salz in sehr verdünntes und mit Salpetersäure stark angesäuertes Raewsky'sches Nitrat eine Zeit lang eintaucht. Bei dieser Gelegenheit spaltet sich letzteres unter Abgabe von 1 Atom Sauerstoff in die Nitrate des Diplatosamins und das Gros'sche nach folgender Gleichung:

$$Pt_2N_4H_{12}ClO_3\dot{\ddot{N}}_2 - O = N_2H_6PtO\ddot{\ddot{N}} + N_2H_6PtClO\ddot{\ddot{N}}.$$

Die eigenthümliche Zusammensetzung der kupferfarbigen Verbindungen scheint auf die Existenz eines Platinoxyds von der Formel Pt_6O_7 hinzudeuten, wofür der Vf. freilich noch keine Beweise in Händen hat.

Wenn man Platinchlorür mittelst schwefliger Säure bereitet, die Lösung in zwei gleiche Theile theilt, den einen davon in das salzsaure Diplatosamin verwandelt und mit dem andern zusammengiesst, bekommt man nicht den gewöhn-

Digitized by Google

lichen grünen, sondern einen taubenfarbigen Niederschlag, welcher sich aus Wasser umkrystallisiren lässt, ebenso viel Platin (64,62 p.C.) als der grüne enthält und durch Kochen mit Salzsäure in diesen übergeht; er enthielt schweflige Säure und zwar so viel, dass sich daraus die Formel

$$(N_2H_6PtCl + PtCl) + (N_2H_6PtCl + \dot{P}t\ddot{S})$$

berechnen lässt.

VI.

Ueber den Stickstoffgehalt in Stahl und Roheisen, so wie über die Beschaffenheit der Kohle im gehärteten und ungehärteten Stahl.

L. Rinman (Oefvers. af Akad. Förh. 22, No. 6, p. 443) theilt das Resultat seiner Untersuchungen über den obengenannten Gegenstand mit, welche in folgender Art ausgeführt wurden:

Zur Bestimmung des Stickstoffgehalts wurden je 2 Grm. Stahl oder Roheisen in Stücken mit 13 C.C. Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew. in einer Retorte (unter Abschluss der Luft) so stark erwärmt, als es nur anging, ohne die Flüssigkeit aus der Retorte zu jagen. Bisweilen war mit der Retorte ein Verdichtungsrohr verknüpft, um darin etwaige entweichende Dämpfe von Ammoniak oder vielmehr Salmiak aufzufangen, aber meist fand sich davon nichts vor. Nach vollendeter Lösung wurde die abgekühlte Flüssigkeit mit frisch gelöschtem Kalkbrei gefällt, der Niederschlag in eine tubulirte Retorte gebracht und in einem Wasserbad einige Stunden lang erhitzt. Das in dieser Zeit übergehende Wasser (etwa $^1/_{10}$ der Masse) wurde in einer Vorlage verdichtet, mit Lakmuslösung versetzt und mit Oxalsäure titrirt. Die untenstehende Zusammenstellung der Zahlen weist nach, dass die Ungleichheit verschiedener Stahlsorten schwerlich in ungleichem Stickstoffgehalt ihre Ursache haben kann und darum setzte der Vf. seine Untersuchungen in dieser Richtung nicht weiter fort.

Den Kohlegehalt bestimmte der Vf. nach V. Eggertz's

Digitized by Google

Methode (Dingl. polyt. Journ. 170, 350) mittelst Jod bei 0°, in welcher sich durch zahlreiche Versuche herausgestellt hatte, dass der dabei hinterbleibende ungelöste Rückstand nach Abzug des in einem besonderen Versuch ermittelten Graphitgehalts 60 p.C. reinen Kohlenstoff enthält. Dieses Verfahren findet der Vf. genau genug und im Allgemeinen praktisch recht anwendbar.

Gehärteter Stahl hinterlässt bei Behandlung mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure mit oder ohne Wärme, mit oder ohne Ausschluss der Luft, keinen kohlehaltigen Rückstand. Das bestätigt auch Caron. Bleibt etwas Rückstand, so rührt dieser von ein wenig ungehärtetem Stahl her.

Ungehärteter Stahl, in den beiden Säuren unter Anwendung möglichst starker Wärme und ziemlichem Abschluss der Luft behandelt, hinterlässt ebenfalls keinen kohligen Rückstand; aber wenn die Lösung nicht gleich anfangs oder zu rechter Zeit durch Wärme unterstützt wurde, dann scheidet sich Kohle aus und diese wird auch durch späteres Erhitzen nicht gelöst. Wie weit hierbei der Luftzutritt von Einfluss ist, hat der Vf. nicht erforscht. Während der Lösung des ungehärteten Stahls in der Wärme sieht man, dass viel fein vertheilte Kohle in der Flüssigkeit aufgeschlämmt ist, die bei fortgesetztem Kochen nachher verschwindet. Das ist der wesentliche Unterschied zwischen dieser Kohle und Graphit.

Die Menge der aus ungehärtetem Stahl durch langsame Lösung ohne viel Wärme erhaltenen Kohle, hängt theils von der zur Lösung verbrauchten Zeit, theils von der auf das Glühen des gehärteten Stahls verwendeten Zeit ab (Caron). Aus 1 Grm. ungehärtetem Stahl in Stücken erhielt der Vf. bei rascher Lösung in der Wärme keinen Rückstand, nach Eggertz's Methode 0,3 p.C. und beim Lösen in gelinder Wärme innerhalb 48 Stunden 0,9 p.C. Für diese Kohle passt der Name Graphit nicht und schon Karsten benannte sie Polycarburet, aber da er dessen Existenz nicht sicher darthun konnte, hat diese Bezeichnung keinen allgemeinen Eingang gefunden.

Die Kohle im Stahl und Roheisen scheidet sich also bei seiner Lösung in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure

Digitized by Google

unter drei verschiedenen Gestalten ab: als Graphit (aus Roheisen), als Kohleeisen (aus ungehärtetem Roheisen und Stahl) und als Kohlenwasserstoff (aus gehärtetem Roheisen und Stahl). Alle drei treten zusammen auf im ungehärteten Roheisen, die beiden letzteren im ungehärteten Stahl und Roheisen. Bis auf Weiteres benennt der Vf. den aus ungehärtetem Stahl bei langsamer Lösung sich abscheidenden Kohlenstoff *Cämentkohle*, den aus gehärtetem Stahl entweichenden *Härtungskohle*.

Im Roheisen muss also die Summe des Graphits, der Cäment- und Härtungs-Kohle ermittelt werden und diess geschieht so: durch schnelle Lösung in höchstmöglicher Wärme erhält man den Graphit, durch langsame Lösung Graphit und Cämentkohle, durch Jod endlich Cäment- und Härtungskohle. Sicherlich fordert es die directe Untersuchung, nachzuweisen, ob Cämentkohle auf dieselbe Weise mit Jod, Stickstoff, Wasser etc. sich vereinigt wie Härtungskohle; aber vorläufig scheint auf Grund mehrerer Berechnungen von Analysen diese Annahme gerechtfertigt.

Die Resultate der Analysen des Vfs. sind folgende: er fand in 100 Th. Eisen oder Stahl

	Kohlenstoff			Stickstoff
	gebunden	als Graphit	Summa	
Weisses Roheisen von Långbanshytta	4,43	0,11	4,54	0,008
Graues „ „ „	2,05	2,50	4,55	0,005
Weisses „ „ Vestansjö . .	3,96	0,71	4,67	—
Graues „ „ „	0,96	3,48	4,45	—
Cämentstahl, ungehärtet gereckt, kalt gehämmert	1,20	0,30	1,50	0,016
Cämentstahl, ungehärtet gereckt . .	1,24	0,30	1,54	0,000
„ gehärtet „ . .	1,48	0,02	1,50	0,016
Bessemerstahl, ungehärtet No. 2 . .	2,02	0,20	2,22	0,005
„ „ „ 3,5 . .	1,17	0,10	1,27	0,005
„ gehärtet „ 3,5 . .	1,28	0,00	1,28	0,011
„ ungehärtet „ 4,5 . .	0,61	0,25	0,86	0,005
„ ohne Spiegeleisen, rothbrüchig	—	—	0,40	0,006
Bessemerstahl mit Spiegeleisen, nicht rothbrüchig	—	—	0,45	0,008

Bei der Untersuchung auf die drei verschiedenen Arten Kohlenstoff fand der Vf. in dem ungehärteten, gereckten

Digitized by Google

Cämentstahl 0,52 Härtungskohle und 0,9 Cämentkohle, zusammen 1,42 p.C. In der obigen Tabelle findet sich für diesen Stahl 1,24 gebundener Kohlenstoff und 0,30 Graphit. Die Zahl 1,24 macht 60 p.C. von 2,07 aus, das Gewicht der ganzen Kohle nach der Lösung des Stahls in Jod würde also 2,07 + 0,3 = 2,37 betragen haben. Da nun durch besonderen Versuch die sogenannte Cämentkohle sich zu 0,9 p.C. herausgestellt hatte und der Rückstand nach der Lösung des Stahls in Jod 60 p.C. reinen Kohlenstoff enthält, so muss der ganze Kohlegehalt $= \frac{60 . 2,37}{100} = 1,42$ p.C. betragen und davon sind 0,9 p.C. Cämentkohle.

Der Fehler, den man in Rücksicht auf den ganzen Kohlegehalt bei der sogenannten Graphitbestimmung im ungehärteten Stahl macht, ist übrigens von keiner praktischen Bedeutung. Aber es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Forschung über die Beschaffenheit der sogenannten Cämentkohle wichtige Aufschlüsse für die Praxis geben wird.

Die Graphitbestimmungen im Roheisen dagegen führen ohne Zweifel nicht selten zu bemerkenswerthen Fehlern, wie sich aus folgender Betrachtung ergiebt. Wenn das weisse und graue Roheisen von Långbanshytta nach Eggertz' Methode untersucht wurden, so ergab sich im ersteren der gebundene Kohlenstoff zu 4,24 (statt 4,43), der Graphit zu 0,42 (statt 0,11), im zweiten der gebundene Kohlenstoff zu 1,36 (statt 2,05), der Graphit zu 3,42 (statt 2,05). Der Vf. zeigt, dass hier folgende Correction zu richtigen Zahlen führe: man muss im ersten den Graphitgehalt um 0,11, im zweiten denselben um 2,50 vermindern und von diesem Rest 60 p.C. zu dem gebundenen Kohlenstoff addiren, dann ergiebt sich:

		gebundene Kohle	Graphit
im weissen Roheisen	(0,42—0,11) . 0,6 + 4,24 =	4,426	0,11
im grauen „	(3,42—2,50) . 0,6 + 1,36 =	1,912	2,50

Diese Zahlen stimmen nahezu überein mit den nach des Vfs. Methode durch schnelle Lösung in Salzsäure gefundenen.

Digitized by Google

VII.

Ueber die Bildung von Stickstoffoxydul bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf salpetrige Säure und auf Salpetersäure.

Von

Dr. Rud. Weber.

(Monatsber. d. Berl. Akad. Aug. 1866.)

Bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure wird bekanntlich eine erhebliche Menge von Salpetersäure aufgewendet. Es wird angenommen, dass der grösste Theil dieser Säure in Form von Untersalpetersäuredampf schliesslich mit den Kammergasen entweicht. Für diese Annahme spricht der Umstand, dass die mit Gay-Lussac'schen Condensatoren versehenen Kammersysteme weniger Salpetersäure consumiren, als Systeme ohne Condensatoren.

Die nachstehend beschriebenen Thatsachen machen es wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung der Kammergase auf einander sich nicht nur solche Producte erzeugen, aus denen wieder salpetrige Säure und Untersalpetersäure gebildet wird, sondern dass auch Stickoxydul entstehen kann. Dieses Gas ist bekanntlich nicht befähigt, Sauerstoff zu übertragen.

Nach der Angabe von Pelouze*) bildet sich Stickoxydul sehr leicht, wenn in ein Gemisch von 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. schweflige Säure etwas Wasser gebracht wird. Aus den 3 Vol. soll 1 Vol. Stickoxydul entstehen. Die Condensation auf $^1/_3$ des gesammten Volumen soll nach einigen Stunden erfolgt sein.

Ich habe in einer Glocke über Quecksilber 150 C.C. Stickoxyd und 75 C.C. schweflige Säure aufgefangen, in das Gas 4 C.C. Wasser gebracht und die Wände der Glocke benetzt. Nach Verlauf von 1—2 Tagen war eine Reduction des Gasvolumens bis auf 150 C.C. erfolgt. Selbst nach 10 Tagen betrug das Volumen noch 130 C.C. Das Gas gab an Eisen-

*) Ann. Chim. et Phys. t. 60, p. 162.

Digitized by Google

vitriollösung noch viel Stickoxyd ab. Ein Theil desselben nur bestand aus Stickoxydul. Die Bildung von Stickoxydul findet also unter diesen Umständen nur äusserst langsam statt.

Die dunkel gefärbte Auflösung des Stickoxydgases in Eisenvitriol wird durch Zufügung einer hinreichenden Menge von Wasser, welches schweflige Säure enthält, besonders beim Erwärmen, rasch entfärbt. Es ist hieraus auf eine Zersetzung des Stickoxydgases durch schweflige Säure zu schliessen.

Leichter als Stickoxydgas wird salpetrige Säure durch schweflige Säure der Art zersetzt, dass Stickoxydulgas auftritt.

Auf dieses Factum wurde ich durch die Beobachtung geleitet, dass eine mit sehr vielem Wasser vorsichtig verdünnte rauchende Salpetersäure von bekanntem Gehalte an Untersalpetersäure nahe doppelt so viel schweflige Säure in Schwefelsäure umwandelt, als die Rechnung unter der Voraussetzung ergiebt, dass Stickoxydgas gebildet wird.

Die bestätigenden Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Gewogene Mengen von sorgfältig getrocknetem salpetrigsauren Silberoxyd wurden in kochendem Wasser gelöst, mit Chlorkalium zersetzt. Das Filtrat wurde in einem Kolben nach der Verdünnung und Abkühlung mit Salzsäure übersättigt, frisch bereitete wässerige, schweflige Säure und Chlorbaryumlösung zugefügt, sodann die Luft über der Flüssigkeit mit Kohlensäure verdrängt und der Kolben dicht verkorkt. Der Niederschlag wurde am folgenden Tage, nachdem die Flüssigkeit abpipetirt worden war, in bekannter Weise weiter behandelt. Es ergab sich Folgendes:

Angewendetes Silbersalz	schwefelsaurer Baryt	Schwefelsäure Ber.	Schwefelsäure Gef.
0,917	1,340	0,460	0,238
0,818	1,100	0,378	0,212
0,722	1,120	0,385	0,187
0,760	1,152	0,396	0,197
0,992	1,383	0,475	0,257

Die gefundenen Werthe für die Schwefelsäure sind nahezu doppelt so gross, als sie hätten ausfallen müssen, wenn aus salpetriger Säure Stickoxydgas gebildet worden wäre, also die Zersetzung:

Digitized by Google

$$NO_3 + SO_2 = NO_2 + SO_3$$

stattgefunden hätte.

Zur Prüfung der Reinheit des Salzes, wurde der Glühverlust ermittelt. Es hinterliessen 0,806 des Salzes 0,566 Silber. Nach der Rechnung hätte der Glührückstand 0,5652 betragen müssen.

Um das bei dieser Reaction gebildete Stickoxydulgas aufzufangen, bringt man eine Lösung von salpetrigsaurem Kali in einen mit Gasableitungsrohr versehenen Kolben, übersättigt die abgekühlte Flüssigkeit mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, setzt eine hinreichende Menge der wässrigen Auflösung von schwefliger Säure hinzu und erhitzt den Kolben anfangs gelinde, alsdann stärker.

Die Flüssigkeit schäumt beim Zusatz der schwefligen Säure. Das nach Verdrängung der atmosphärischen Luft aufgefangene Gas wird zuerst mit einer angesäuerten Lösung von Eisenvitriol, dann mit Wasser geschüttelt; hierdurch wird schweflige Säure, aber auch etwas Stickoxydulgas aufgelöst. Die Eisensalzlösung verändert ihre Farbe nicht, wenn die Verdünnung der Flüssigkeiten im Kolben die geeignete war. Das zurückbleibende Gas zeigt die Eigenschaften des Stickoxyduls. Ein Spahn brennt darin mit grosser Lebhaftigkeit.

Das Stickoxydul tritt als Zersetzungsproduct der salpetrigen Säure dann auf, wenn letzteres in vielem Wasser gelöst, mit überschüssiger schwefliger Säure in Berührung kommt. Bei Mangel an Wasser entsteht vorwiegend Stickoxydgas. Letzteres bildet sich, wenn man die Lösung des salpetrigsauren Kalis mit einer grösseren Menge Schwefelsäure versetzt, oder Bleikammerkrystalle in Schwefelsäure von circa 1,5 spec. Gew. auflöst und diese Flüssigkeiten mit gasförmiger schwefliger Säure behandelt.

Das Stickoxydul erzeugt sich auch aus Salpetersäure und schwefliger Säure und zwar unter der Bedingung, dass die Salpetersäure sehr verdünnt ist. Bringt man ein Gemisch von 1 Vol. reiner Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. und mindestens 5 Vol. Wasser, welches mit schwefliger Säure gesättigt ist, in ein mit Gasrohr versehenes Kölbchen und erhitzt ge-

Digitized by Google

linde, so entwickelt sich bald ein Gas, welches über dem Sperrwasser sich hält.

Man behandelt das Gas mit Eisensalzlösung und erkennt in der zurückbleibenden Partie leicht das Stickoxydul. Wendet man mehr als die erwähnte Menge von Salpetersäure an, so entsteht vorwiegend Stickoxydgas.

Die Salpetersäure giebt weit schwieriger Sauerstoff an schweflige Säure ab, als die salpetrige Säure. Aus letzterer entsteht bei Ueberschuss von Wasser sehr leicht Stickoxydul.

Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure entbinden beim Behandeln mit gasförmiger schwefliger Säure Stickoxydgas, vorausgesetzt, dass die Concentration der Schwefelsäure sich nicht der der englischen Schwefelsäure nähert. In diesem Falle entsteht eine blaue Flüssigkeit, welche in einer Atmosphäre von schwefliger Säure unter Beibehaltung der Farbe sich aufbewahren lässt.

Aus den mitgetheilten Versuchen erhellet, dass in der Bleikammer nicht nur Verluste an nutzbaren Oxyden des Stickstoffs durch mechanische Fortführung der abziehenden Kammergase, sondern auch durch Bildung von Stickstoffoxydulgas entstehen können. Die salpetrige Säure giebt in Berührung mit schwefliger Säure und überschüssigem Wasser leicht Anlass zur Bildung dieses Körpers. In der Nähe der Dampfströme, woselbst die Gase mit einem Uebermaasse von Feuchtigkeit zusammentreffen, bildet sich unzweifelhaft stets etwas Stickoxydulgas.

Es erklärt sich aus dem Obigen auch die Thatsache, dass eine neue Bleikammer sich leichter in Betrieb setzen lässt, wenn man über den Boden derselben Schwefelsäure statt Wasser verbreitet. Aus den gemischten Dämpfen wird sich nämlich in Berührung mit dem Wasser zu Anfang vorzugsweise Stickoxydul bilden. Erst bei einer gewissen Concentration der Säure auf der Sohle der Kammer erfolgt daselbst die normale Reaction.

In der Bildung von Stickstoffoxydul aus salpetriger Säure beruhen unzweifelhaft öfter die Betriebsstörungen, welche bei unrichtigem Verhältnisse der der Kammer zugeführten Materialien eintreten.

Digitized by Google

VIII.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Amylen.

Von

Prof. A. Bauer.

(A. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Mai 1866.)

Die Einwirkung von Chlor auf Amylen wurde bisher nicht näher studirt, nur Guthrie*) giebt an, dass bei dieser Reaction stets grosse Mengen von Chlorwasserstoff entwickelt werden, was auf die Bildung von Chlorsubstitutionsproducten hinweist. Da ich zufällig im Besitze einer grösseren Menge von Amylen war, so habe ich auch das Studium der Einwirkung von Chlor auf diese interessante Substanz in den Kreis meiner Arbeiten gezogen und war hierbei vorzugsweise von der Hoffnung geleitet, hohe Substitutionsproducte zu bekommen, aus denen durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung, wasserstoffarme Kohlenwasserstoffe dargestellt werden könnten.

Ich habe zu dem Behufe mehrere hundert Grammen von reinem Amylen in einen langhalsigen Kolben gebracht, diese durch eine Frostmischung auf 15° C. unter Null abgekühlt und nun einen raschen Strom von Chlorgas durch das Amylen geleitet, wobei nur eine ganz schwache Entwicklung von Salzsäuregas beobachtet wurde, die Flüssigkeit jedoch grosse Mengen von Chlor aufnahm. Als durch fortgesetztes Einleiten von Chlor der Siedepunkt der Flüssigkeit gestiegen war, wurde der Ballon aus der Frostmischung herausgenommen und mit kaltem Wasser umgeben, welches später während beständigem Durchleiten von Chlor durch das Amylen, anfangs schwach, dann aber bis zum Kochen erwärmt wurde.

Die so erhaltene Flüssigkeit wurde nach dem Waschen mit alkalihaltigem Wasser und nachherigem Trocknen durch Chlorcalcium der fractionirten Destillation unterworfen. Dieselbe fing bei etwa 40° C. zu sieden an; der Siedepunkt stieg

*) Ann. der Chem. u. Pharm. 116.

Digitized by Google

aber rasch höher und erhob sich zuletzt bis über 240° C. Durch wiederholte Destillation der einzelnen Partien wurden endlich folgende Producte abgeschieden:

1) Aus den flüchtigsten Theilen bekam man eine bei 90—95° C. siedende leicht bewegliche Flüssigkeit, welche, der Analyse unterworfen, Zahlen gab, die sehr nahe mit den für die Formel C_5H_9Cl berechneten übereinstimmen. Dieses Product ist als *gechlortes Amylen* zu betrachten und wird in nicht sehr grosser Menge bei der Einwirkung des Chlors auf Amylen gebildet, auch war es trotz wiederholter Destillation nicht möglich, dasselbe in völlig reinem Zustande zu erhalten. Das erhaltene Product ergab bei der Chlorbestimmung folgendes Resultat:

0,4178 Grm. Substanz gaben 0,5832 Grm. Chlorsilber, was einem Procentgehalte von 34,52 entspricht. Die obige Formel verlangt 33,97 p.C.

Das spec. Gew. dieses Productes wurde bei 0° zu 0,9992 und das spec. Gew. des Dampfes desselben gleich 3,82 (die Rechnung erfordert 3,62) gefunden.

2) Die grösste Menge der gechlorten Flüssigkeit ging bei der Destillation bei der Temperatur von 145° C. über und erwies sich als *Amylenchlorid* $C_5H_{10}Cl_2$, welcher Körper zuerst von Guthrie durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Amylen erhalten wurde.

Die Analyse dieses Productes ergab folgende Zahlen:

0,355 Grm. Substanz gaben 0,719 Grm. Chlorsilber und 0,4762 Grm. Substanz gaben 0,762 Grm. Kohlensäure und 0,3146 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.		Gef.
Kohlenstoff . . .	41,58	C_5 =	42,55
Wasserstoff . . .	7,34	H_{10} =	7,09
Chlor	50,10	Cl_2 =	50,35
	99,02		99,99

Das spec. Gew. dieser Flüssigkeit wurde bei 0° gleich 1,2219 gefunden.

3) Aus dem bei 160—190° destillirten Theil der Flüssigkeit wurde durch Abkühlen mittelst einer Frostmischung

Digitized by Google

eine nicht unbeträchtliche Menge von weissen federartigen Krystallen abgeschieden, welche auf ein Filter gesammelt und durch Abpressen zwischen Papier von der anhängenden Flüssigkeit befreit wurden. Diese Krystalle wurden nachher durch Sublimation völlig gereinigt und ergaben der Analyse unterworfen, folgende Resultate:

0,332 Grm. Substanz gaben 0,1757 Grm. Wasser und 0,4016 Grm. Kohlensäure und 0,1579 Grm Substanz gaben 0,387 Grm. Chlorsilber.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.		Gef.
Kohlenstoff . . .	34,01	C_5 =	34,19
Wasserstoff . . .	6,06	H_9 =	5,13
Chlor	60,62	Cl_3 =	60,68
	100,63		100,00

Die Zahlen stimmen mit den für die Formel $C_5H_9Cl_3$ berechneten sehr nahe überein und die vorliegende Substanz ist demnach als *gechlortes Amylenchlorid* zu betrachten. Dieselbe erinnert in allen Eigenschaften an das von mir*) durch Einwirkung von Brom auf gebromtes Amylen bereitete *gebromte Amylenbromid*, bildet weisse *kampherartige* Krystalle und ist offenbar durch Einwirkung des Chlors auf das gechlorte Amylen entstanden nach folgender Gleichung:

$$C_5H_9Cl + Cl_2 = \left.\begin{matrix}(C_5\overset{II}{H}_9Cl)\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$$

Die von den Krystallen abgepresste Flüssigkeit zeigte einen Chlorgehalt, welcher ebenfalls derselben Formel genau entspricht und enthält daher wahrscheinlich eine dem gechlorten Amylenchlorid isomere und etwa durch Substitution aus Amylenchlorid entstandene Verbindung. Da es jedoch bei der geringen Menge von Material nicht möglich war, diese Flüssigkeit ganz frei von den Krystallen zu erhalten, so konnte diess auch nicht mit völliger Sicherheit ermittelt werden.

4) Eine nicht unbeträchtliche Menge der Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Chlor auf Amylen erhalten

*) Dies. Journ. 84, 271.

Digitized by Google

wurde, ging bei 220—230° C. über und ergab, der Analyse unterworfen, folgende Zahlen:

0,5276 Grm. Substanz gaben 1,4474 Grm. Chlorsilber, was 67,8 p.C. Chlor entspricht und 0,5212 Grm. Substanz gaben 1,474 Grm. Silberchlorid, entsprechend 68,49 p.C. Chlor. Im Mittel aus zwei mit Substanzen von verschiedener Bereitung vorgenommenen Chlorbestimmungen enthält demnach diese Substanz 68,14 p.C. Chlor.

0,5196 Grm. dieser Substanz lieferten ferner 0,547 Grm. Kohlensäure und 0,1908 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.		Gef.
Kohlenstoff . . .	28,70	C_5 =	28,6
Wasserstoff . . .	4,00	H_8 =	3,8
Chlor	68,14	Cl_4 =	67,6
	100,84		100,0

Diese Substanz, welche bei der Einwirkung von Chlor auf Amylen bei 100° C. in beträchtlicher Quantität gebildet wird, ist demnach als *zweifach gechlortes Amylenchlorid* $C_5H_8Cl_2 . Cl_2$ zu betrachten. Dieselbe stellt eine wasserhelle nicht unangenehm riechende Flüssigkeit dar, welche sich beim Destilliren schwach zersetzt, mit grüngesäumter Flamme brennt und bei 0° eine Dichte von 1,4292 zeigt.

Das zweifach gechlorte Amylenchlorid wurde, in der Hoffnung, hieraus den Kohlenwasserstoff C_5H_4 zu erhalten, der Einwirkung der alkoholischen Kalilösung unterworfen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur aus derselben eine beträchtliche Menge von Chlorkalium abschied, aber obschon man die Substanz im zugeschmolzenen Glasrohre mit der weingeistigen Kalilösung durch 24 Stunden im Oelbade auf 120—130° C. erhitzte, so konnte doch kein völlig chlorfreies Product erhalten werden. Der Chlorgehalt fiel zwar beträchtlich unter die für ein Atom berechnete Menge, das erhaltene Product zersetzte sich jedoch unter Kohleabscheidung so stark beim Destilliren, dass die weiteren Versuche zur Bereitung eines neuen Kohlenwasserstoffes auf die eben angedeutete Weise vorläufig aufgegeben wurden.

Digitized by Google

IX.

Ueber die Chlorverbindungen des Cyans.

Von

Armand Gautier.

(Bull. soc. chim. Juin 1866, p. 403.)

Die von Sérullas angegebene Bereitungsweise für die gasförmige Chlorverbindung mittelst Chlor und feuchten Cyanquecksilbers ist nicht sehr praktisch. Da zur Entfärbung von 1 Liter Chlor dabei ungefähr 7,5 Grm. Cyanquecksilber nöthig sind, und sich neben flüssigem auch festes Chlorcyan in langen Nadeln bildet. Die starke Tension des flüssigen Chlorürs lässt beinahe die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass das gasförmige von jenem nur der Dampf sei, und ein neuer Beweis hierfür ist die von Salet nachgewiesene Thatsache, dass die Dichtigkeit des flüchtigen Chlorürs der Formel $\overline{C}NCl$ entspricht.

Zur Darstellung des flüssigen Chlorcyans nach der Würtz'schen Methode wurde folgendermaassen verfahren: In einer durch Eis und Salz gekühlten tubulirten Retorte mit emporgerichteten Halse wurde 1 Th. wasserfreie Blausäure und 5 Th. Wasser mit einem raschen Strom von Chlor behandelt, ein Liebig'scher Kühler dient zur völligen Condensation. Ein geringerer Grad von Concentration hindert die Bildung und Abscheidung des Chlorcyans, in einer concentrirteren Flüssigkeit geht die Reaction nach folgender Gleichung vor sich:

$$\overline{C}NH + 2H_2\overline{O} + Cl_2 = \overline{C}\overline{O} + NH_4Cl + HCl.$$

Bei genauer Befolgung der angegebenen Verhältnisse ist das Resultat jedoch ziemlich sicher, das Chlor verschwindet ohne Gasentwicklung und es setzen sich im Halse der Retorte farblose Tröpfchen ab. Sobald die Flüssigkeit grün zu werden beginnt, unterbricht man den Chlorstrom, indem man sonst das Zwischenproduct 2CyCl,CyH erhalten würde. Um das am Boden der Retorte befindliche ölige Chlorcyan zu reinigen, schliesst man die Tubulatur und den Hals der Retorte, letzteren mittelst Kautschuk und eines Mohr'schen Quetschhahns, kehrt

Digitized by Google

die Retorte um und bringt den Hals mit der Tubulatur einer zweiten, gleichfalls gekühlten Retorte in Verbindung. Durch Oeffnen des Quetschers lässt man die untere Flüssigkeitsschicht ablaufen und braucht dieselbe nun nur noch unter Zusatz von etwas Quecksilberoxyd zu destilliren, indem man die Dämpfe durch Chlorcalcium streichen lässt und sie dann in einer abgekühlten Vorlage condensirt.

Das feste Chlorcyan wurde auf folgende Weise erhalten: In eine abgekühlte Mischung von 1 Th. Blausäure und ungefähr 4 Th. wasserfreiem Aether wurde ein Strom von Chlorgas langsam durchgeleitet. Es scheiden sich bald an den Gefässwänden dicke Tropfen ab, die nach einiger Zeit fest werden und so das feste Chlorcyan vorstellen.

Nach 24stündiger Ruhe findet man oft die schönsten Krystalle, die weich wie Wachs sind und scheinbar dem klinorhombischen System angehören. Ist die Lösung zu concentrirt, wird die Flüssigkeit zu warm oder gelb oder ist der Chlorstrom zu rasch, so erhält man durch Ausziehen mit Aether nur eine teigige, zerfliessliche Masse, die in der Luft viel Salzsäuredämpfe ausstösst.

Das feste Chlorcyan schmilzt bei 145° und wird bei 130° wieder fest.

X.

Ueber die Reduction aromatischer Verbindungen mittelst Zinkstaub.

Von

Prof. Baeyer.

(Monatsber. d. Berl. Akad. Juli 1866.)

Der Sauerstoff ist den aromatischen Verbindungen in der Regel schwieriger zu entziehen wie den fetten, weil er in jenen oft mit viel grössserer Hartnäckigkeit festgehalten wird. So wirken z. B. die bekannten Reductionsmittel nicht auf die Phenylsäure, und es bedarf des Umweges durch das Brombenzol um Benzol daraus darzustellen. Diese Substanz wird indessen direct und mit Leichtigkeit reducirt, wenn man

Digitized by Google

die Dämpfe derselben über erhitzten Zinkstaub leitet. Man erhält eine reichliche Ausbeute an Benzol, welches von einem Nebenproducte, vielleicht dem Phenyläther Limpricht's, einen angenehmen Geruch nach Geranium besitzt. Zu gleicher Zeit bilden sich andere flüssige und feste Nebenproducte von höherem Siedepunkte, aber nur in geringer Menge. Das HO der Säuregruppe wird ebenfalls durch Zinkstaub reducirt: Benzoësäure und Phthalsäure liefern auf die beschriebene Weise behandelt Bittermandelöl.

Bei einer Untersuchung über den Indigo, welche der Vf. in Gemeinschaft mit Herrn Knop unternommen hat, war die Reduction des Isatins bis zum Oxindol geführt worden, konnte aber auf den bekannten Wegen nicht weiter fortgesetzt werden. Durch Erhitzen mit Zinkstaub gelang es nun leicht diesem Körper, der der Phenylsäure entspricht, auch den letzten Sauerstoff zu entziehen und so das *Indol* C_8H_7N darzustellen, welches die Muttersubstanz der Indigogruppe ist. Wie nämlich die Kohlenwasserstoffe den Ausgangspunkt bilden für die entsprechenden Alkohole, Aldehyde und Säuren, so ist das Indol der Ausgangspunkt für die ganze Indigogruppe, wie man aus folgender Tabelle sieht:

NC_8H_7	Indol
$NC_8H_6(HO)$	Oxindol
$NC_8H_5(HO)_2$	Dioxindol (Hydrindinsäure)
$NC_8H_4(NH)_3$	Trioxindol (Isatinsäure)
$NC_8^{II}H_4O(HO)$	Isatin
$NC_8^{II}H_5O$	Indigblau

In seinen Eigenschaften steht das Indol dem Naphthylamin nahe; es riecht genau ebenso, destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt und verdichtet sich zu einem krystallinisch erstarrenden Oele. Sehr charakteristisch ist die kirschrothe Färbung, welche es einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahne ertheilt.

Digitized by Google

XI.

Synthese des Guanidins.

Das durch Einwirkung des Cyanchlorids auf Anilin dargestellte Melanilin betrachtete A. W. Hofmann ursprünglich als ein Diamin $N_2\left\{\begin{matrix}\text{CN}\\(\text{C}_6\text{H}_5)_2\\H_3\end{matrix}\right.$. Man kann es aber auch als ein Triamin auffassen $\left.\begin{matrix}\text{C}\\\text{C}_6\text{H}_5\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ und in nahe Beziehung zum Guanidin bringen, welches ebenfalls als Triamin die Formel $\left.\begin{matrix}\text{C}\\H_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$ besitzt. Von diesem Gesichtspunkte aus sind ebensowohl das Melanilin wie das Methyluramin $\left.\begin{matrix}\text{C}\\\text{CH}_3\\H_4\end{matrix}\right\}N_3$, wie das Carbotriphenyltriamin $\left.\begin{matrix}\text{C}\\(\text{C}_6\text{H}_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$ und endlich das Carbotriäthyltriamin $\left.\begin{matrix}\text{C}\\(\text{C}_2\text{H}_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$ substituirte Guanidine. Es lag daher nahe, die künstliche Darstellung des Guanidins aus Cyanursäure oder Biuret zu erwarten, was Finckh auch schon experimentell dargethan hat.

Der Vf. hat aber jüngst (Journ. Chem. Soc. 4 [2] p. 249) sich stützend auf die Zerlegung des Guanidins in Kohlensäure und Wasser, Versuche gemacht, das Guanidin einfacher aus Chlorkohlenstoff und Ammoniak zu bereiten:

$$\text{CCl}_4 + 3\text{NH}_3 - 3\text{HCl} = \text{CH}_5\text{N}_3,\text{HCl}.$$

Indessen missglückten diese Versuche. Dagegen wenn man Chlorpikrin mit wässerigem Ammoniak bei 100° mehrere Tage oder bei 160° einige Stunden lang erhitzt, so bildet sich Guanidin:

$$\text{CCl}_3(\text{NO}_2) + 3\text{NH}_3 = \text{CH}_5\text{N}_3\,.\,\text{HCl} + 2\text{HCl} + \text{HNO}_2.$$

Es springen jedoch wegen des aus der salpetrigen Säure

Digitized by Google

und dem Ammoniak ($HN\Theta_2 + NH_3 = 2H_2\Theta + 2N$) frei werdenden Stickstoffs fast alle Röhren und nur eine alkoholische Ammoniaklösung führt zum Ziele. Wenn die Lösung im Wasserbad verdampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen wird, so hinterbleibt Salmiak ungelöst und die Lösung liefert das deliquescirende salzsaure Guanidin fast rein. Um es ganz von beigemischtem Salmiak zu befreien, zersetze man es mit Silberoxyd und lasse die Base eine Zeit lang auf dem Wasserbad oder unter der Luftpumpe, dann sättige man sie mit Salzsäure und füge Platinchlorid hinzu. Es scheiden sich bald glänzende rubinrothe Krystalle $2(\mathrm{C}H_5N_3,HCl) + PtCl_4$ aus.

Die Ausbeute des auf diesem Wege erhaltenen Guanidins nähert sich nicht entfernt der theoretischen; denn ein Antheil wird in kohlensaures Ammoniak (durch das anwesende Wasser) zersetzt.

Noch auf eine andere, freilich eben so wenig ergiebige Weise lässt sich Guanidin gewinnen, wenn man Basset's orthocarbonate of ethyl (s. dies. Journ. **94**, 470) mit Ammoniak erhitzt:

$$\mathrm{C}(C_2H_5)_4\Theta_4 + 3NH_3 + 2H_2\Theta = 4C_2H_6\Theta + \mathrm{C}H_5N_3 . H_2\Theta.$$

Bei 100° C. geht die Umwandlung nicht vor sich, bei 150° C. aber in kurzer Zeit.

XII.

Die Beziehungen des Rosanilins zur Rosolsäure.

Hierüber theilen Caro und Wanklyn Folgendes mit: (Proceed. Roy. Soc. **15**, No. 85, p. 210).

Die schon früher geäusserte Ansicht, das Rosanilin und die Rosolsäure seien beide Abkömmlinge eines Aethylens, in denen Wasserstoff durch verschiedene Gruppen ersetzt sei, nämlich

Rosanilin: $C_2\begin{cases} N\mathrm{C}_6H_5H \\ N\mathrm{C}_6H_5H \\ N\mathrm{C}_6H_5H \\ H \end{cases}$, Rosolsäure: $C_2\begin{cases} \Theta\mathrm{C}_6H_5 \\ \Theta\mathrm{C}_6H_5 \\ \Theta\mathrm{C}_6H_5 \\ \Theta H \end{cases}$

Digitized by Google

XI.

Synthese des Guanidins.

Das durch Einwirkung des Cyanchlorids auf Anilin dargestellte Melanilin betrachtete A. W. Hofmann ursprünglich als ein Diamin $N_2\left\{\begin{matrix}\text{C}\text{N}\\(\text{C}_6\text{H}_5)_2\\H_3\end{matrix}\right.$. Man kann es aber auch als ein Triamin auffassen $\left.\begin{matrix}\text{C}\\\text{C}_6\text{H}_5\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ und in nahe Beziehung zum Guanidin bringen, welches ebenfalls als Triamin die Formel $\left.\begin{matrix}\text{C}\\H_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$ besitzt. Von diesem Gesichtspunkte aus sind ebensowohl das Melanilin wie das Methyluramin $\left.\begin{matrix}\text{C}\\\text{C}H_3\\H_4\end{matrix}\right\}N_3$, wie das Carbotriphenyltriamin $\left.\begin{matrix}\text{C}\\(\text{C}_6\text{H}_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$ und endlich das Carbotriäthyltriamin $\left.\begin{matrix}\text{C}\\(\text{C}_2\text{H}_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$ substituirte Guanidine. Es lag daher nahe, die künstliche Darstellung des Guanidins aus Cyanursäure oder Biuret zu erwarten, was Finckh auch schon experimentell dargethan hat.

Der Vf. hat aber jüngst (Journ. Chem. S[illegible] p. 24[illegible] sich stützend auf die Zerlegung des Gu[illegible] säure und Wasser, Versuche gemacht, d[illegible] aus Chlorkohlenstoff und Ammoni[illegible]

$$\text{C}Cl_4 + 3N[illegible]$$

Indessen m[illegible] wenn man Chlorpik[illegible] mehrere Tage oder b[illegible], so bildet sich Guanidin:

$$\text{C}Cl_3([illegible] \quad HCl + HNO_2.$$

Es s[illegible] salpetrigen Säure

Digitized by Google

und dem Ammoniak ($HNO_2 + NH_3 = 2H_2O + 2N$) frei verdenden Stickstoffs fast alle Röhren und nur eine alkoholische Ammoniaklösung führt zum Ziele. Wenn die Lösung im Wasserbad verdampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen wird, so hinterbleibt Salmiak ungelöst und die Lösung liefert das deliquescirende salzsaure Guanidin [illegible]. In [illegible] ganz von beigemischtem Salmiak zu [illegible] man es mit Silberoxyd und lasse die Base eine Zeit lang auf dem Wasserbad oder unter der Luftpumpe, dann [illegible] man [illegible] mit Salzsäure und füge Platinchlorid [illegible] sich bald glänzende rubinrothe Krystalle [illegible] $PtCl_4$ aus.

Die Ausbeute des auf diesem Wege [illegible] nähert sich nicht entfernt der theoretischen, [illegible] theil wird in kohlensaures Ammoniak [illegible] Wasser) zersetzt.

Noch auf eine andere, [illegible] Weise lässt sich Guanidin gewinnen, wenn man [illegible] orthocarbonate of ethyl (s. dies. Journ. 94, [illegible]) mit Ammoniak erhitzt:

$$C(C_2H_5)_4O_4 + 3NH_3 + 2H_2O = 4C_2H_5O + [illegible]$$

Bei 100° C. geht die Umwandlung nicht vor sich, [illegible] 150° C. aber in kurzer Zeit.

XII.

Die Bezieh[illegible] Rosolsäure.

Hierübe[illegible] Folgendes [illegible]

[illegible] das Rosan[illegible] eines Acti[illegible] Gruppen [illegible]

[illegible] Rosolsäure: [illegible]

Digitized by Google

wurde durch mehrere neuerdings gefundene Thatsachen unterstützt und die Vff. haben sie ebenfalls durch besondere Experimente zu erhärten gesucht. Die Thatsachen waren: dass Paraf das Rosanilin mittelst salpetriger Säure in einen Farbstoff umwandelte, den er für Rosolsäure ansah und dass Hofmann aus Rosanilin nach Behandlung mit salpetriger Säure eine Verbindung gewann, die mit Platin combinirt einen explosiven Körper lieferte, eine Eigenschaft, welche bekanntlich den Verbindungen des Diazobenzols zukommt.

Die Vff. gaben daher ihren Experimenten die Richtung, aus dem Rosanilin eine dem Diazobenzol analoge Azoverbindung zu gewinnen und diess gelang ihnen durch Behandlung eines Rosanilinsalzes mit salpetriger Säure. Man kann den Punkt genau absehen, wenn alles Rosanilin zerstört ist und die Versuche lehrten, dass 1 Aeq. Rosanilin 3 Aeq. salpetrige Säure in Anspruch nahmen. Daraus folgt, dass die neue Azoverbindung die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}N_6$ haben muss, entsprechend der Gleichung

$$\underbrace{C_{20}H_{19}N_3}_{\text{Rosanilin}} + \underbrace{3HNO_2}_{\text{salpetrige Säure}} = 6H_2O + C_{20}H_{10}N_6.$$

Kocht man diese Azoverbindung mit Salzsäure, so entwickeln sich aus einem Aequivalent derselben 6 Aeq. Stickstoff, indem die tiefrothe Lösung gelbroth wird und viel eines dunklen cantharidenglänzenden Niederschlags ausscheidet. Dieser letztere muss eine stickstofffreie Verbindung sein, denn $C_{20}H_{10}N_6 + 3H_2O - 6N = C_{20}H_{16}O_3$. Eine genaue Vergleichung der Eigenschaften und Reactionen desselben zeigte eine grosse Uebereinstimmung mit der von Kolbe und Schmitt beschriebenen Rosolsäure, nur darin unterschieden sich beide von einander, dass die Säure der Vff. in ihren Salzlösungen nicht durch Kaliumeisencyanid geschwärzt wurde. Den Grund dafür fanden die Vff. darin, dass die von Kolbe und Schmitt aus Carbolsäure mittelst Schwefel- und Oxalsäure dargestellte Rosolsäure mehr oder weniger Leukorosolsäure enthalten haben muss; denn wenn man Leukanilin statt Rosanilins in obigem Prozess anwendet, so wird das entstehende cantharidenglänzende Product sobald es durch Alkalien (mit rother

Digitized by Google

Farbe gelöst ist) bei Zusatz von Kaliumeisencyanid sogleich gewärzt und wenn man das Product aus dem Rosanilin zuvor mit Zink behandelt, wird es ebenfalls geschwärzt. Das Rosanilin der Vff. im obigen Fall war demnach frei von Leukanilin, also ihre Rosolsäure frei von Leukorosolsäure.

Diess zugegeben, so müssen Rosanilin und Carbolsäure dasselbe Product liefern, wenn man ersteres mit salpetriger Säure und letztere mit Schwefelsäure und Oxalsäure behandelt.

Nach dem Aethylentypus würde sich die Umwandlung so darstellen

$$\underbrace{\mathrm{C_2}\begin{cases}\mathrm{NC_6H_5H}\\ \mathrm{NC_6H_5H}\\ \mathrm{NC_6H_5H}\\ \mathrm{H}\end{cases}}_{\text{Rosanilin}} + \begin{matrix}\mathrm{HNO_2}\\ \mathrm{HNO_2}\\ \mathrm{HNO_2}\end{matrix} - \begin{matrix}\mathrm{2H_2O}\\ \mathrm{2H_2O}\\ \mathrm{2H_2O}\end{matrix} = \underbrace{\mathrm{C_2}\begin{cases}\mathrm{N_2C_6H_3}\\ \mathrm{N_2C_6H_3}\\ \mathrm{N_2C_6H_3}\\ \mathrm{H}\end{cases}}_{\text{Azorosanilin}}$$

$$\mathrm{C_2}\begin{cases}\mathrm{N_2C_6H_3}\\ \mathrm{N_2C_6H_3}\\ \mathrm{N_2C_6H_3}\\ \mathrm{H}\end{cases} + \begin{matrix}\mathrm{H_2O}\\ \mathrm{H_2O}\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix} - \mathrm{6N} = \underbrace{\mathrm{C_2}\begin{cases}\mathrm{OC_6H_5}\\ \mathrm{OC_6H_5}\\ \mathrm{OC_6H_5}\\ \mathrm{H}\end{cases}}_{\text{Rosolsäure}}$$

Diese Formel der Rosolsäure $\mathrm{C_{20}H_{16}O_3}$ unterscheidet sich aber von der Formel Kolbe's und Schmitt's $\mathrm{C_{20}H_{16}O_4}$ durch einen Mindergehalt von O und die Vff. meinen daher die letztere unbeschadet der analytischen Daten dahin corrigiren zu dürfen, dass sie ihr 2 Atome Wasserstoff zulegen. Wenn dann die ihrige um 2 $\mathrm{H_2O}$ bereichert wird, so sind beide in völliger Uebereinstimmung. Dann ist aber die Rosolsäure eine Verbindung des Typus Aethylwasserstoff und ihre Formel lautet so:

$$\mathrm{C_2}\begin{cases}\mathrm{OC_6H_5}\\ \mathrm{OC_6H_5}\\ \mathrm{OC_6H_5}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{HO}\end{cases}$$

Digitized by Google

XIII.

Notizen.

1) Trennung des Kobalts vom Nickel und des Mangans von Kobalt und Nickel.

Die Methode, welche A. Terreil (Bull. soc. chim. Fevr. 1866, p. 88) vorschlägt, beruht 1) auf der Unlöslichkeit des salzsauren Roseokobalts in sauren Flüssigkeiten und Ammoniaksalzen, 2) auf der raschen Umwandlung der gewöhnlichen Kobaltsalze in Roseokobaltsalze bei Gegenwart von Ammoniak und oxydirenden Körpern, wie übermangansaure und unterchlorigsaure Alkalien, 3) auf der vollständigen Fällung des Mangans aus ammonikalischer Lösung durch unterchlorigsaure und übermangansaure Alkalien.

Zur Trennung des Kobalts vom Nickel verfährt man auf folgende Weise. Man versetzt die stark ammoniakalische heisse Lösung beider Metalle mit übermangansaurem Kali, bis die Flüssigkeit einige Zeit lang violett gefärbt bleibt, erhitzt zum Sieden, löst mit etwas Salzsäure das ausgeschiedene Manganoxyd, digerirt einige Zeit und überlässt das Ganze schliesslich einen Tag lang sich selbst. Alsdann ist alles Kobalt in Gestalt eines schön rothvioletten krystallinischen Pulvers, salzsaures Roseokobalt, ausgeschieden, welches auf einem gewogenen Filter gesammelt und erst mit verdünnter Salzsäure oder Chlorammoniumlösung später mit Weingeist ausgewaschen und bei 110° getrocknet wird. 100 Theile salzsaures Roseokobalt entsprechen 22,761 metallischem Kobalt oder 28,959 Kobaltoxydul. Zur Controle kann man den Niederschlag im Wasserstoffstrom reduciren. Die das Nickel enthaltende Lösung wird zur Verjagung des Weingeistes erhitzt, mit Ammoniak übersättigt, noch etwas übermangansaures Kali zugegeben und abermals zum Sieden erhitzt. Das abgeschiedene Mangan wird abfiltrirt, und das in Lösung befindliche Nickel in Sulfat umgewandelt und als Oxyd bestimmt. Statt des übermangansauren Kalis kann man auch unterchlorigsaure Salze anwenden, nur geht in diesem Falle die Abscheidung des Roseokobaltsalzes sehr langsam innerhalb mehrerer

Digitized by Google

Tage vor sich. Es empfiehlt sich indessen bei Trennung des Mangans vom Kobalt und Nickel, wenn man nicht eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali anwenden will. In letzterem Falle muss man das der angewandten Uebermangansäure entsprechende Mangan von der gefundenen Gesammtmenge natürlich abziehen.

---

2) Ueber Quercitrin.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

In einer Notiz: Ueber das Vorkommen des Quercitrin als Blüthenfarbstoff, (dies. Journ. 77, 34), habe ich angegeben, dass die völlig entwickelten Blätter von *Aesculus Hippocastanum* eine nicht sehr bedeutende Quantität von Quercitrin enthalten, dass dieses nicht in den jungen Blättern enthalten ist, wenn sie aus den Knospen hervorbrechen. Ich theile hier die Analysen von Quercitrin und daraus dargestelltem Quercetin mit, die Herr A. Kavalier ausgeführt hat. Da durch fractionirte Ausfällung mit Bleiessig und Abscheidung aus den Bleisalzen das Material gewonnen wurde, welches zu den verschiedenen Analysen diente, ist durch diese Analysen zugleich der Beweis geliefert, dass kein dem Quercetin homologer Körper neben dem Quercitrin vorhanden ist. Die Substanz, deren unter dem Namen Queraescitrin in der Abhandlung über Quercitrin von Herrn Prof. Hlasiwetz Erwähnung geschieht, ist hier nicht weiter berücksichtigt. Da das Quercitrin bei 100° C. im Vacuo getrocknet zu den Analysen verwendet wurde, bei dieser Temperatur aber das Wasser nur sehr langsam und stets unvollständig entweicht, so ist der Gehalt an Wasser in den verschiedenen Analysen ein verschiedener.

0,234 Quercitrin gaben 0,4615 Kohlensäure und 0,1012 Wasser. Diesen Zahlen entspricht die Formel

$$C_{66}H_{34}O_{38} = C_{66}H_{30}O_{34} + 4HO.$$

		Ber.	Gef.
C_{66}	= 396	53,95	53,79
H_{34}	= 34	4,63	4,81
O_{38}	= 304	41,42	41,40
	734	100,00	100,00

Digitized by Google

0,2238 Quercitrin gaben 0,4309 Kohlensäure und 0,0983 Wasser, was der Formel $C_{66}H_{36}O_{40} = C_{66}H_{30}O_{34} + 6HO$ entspricht.

		Ber.	Gef.
C_{66}	= 396	52,66	52,51
H_{36}	= 36	4,79	4,88
O_{40}	= 320	42,55	42,61
	752	100,00	100,00

0,2392 Quercitrin gaben 0,4655 Kohlensäure und 0,1057 Wasser, was der Formel $C_{66}H_{35}O_{39} = C_{66}H_{30}O_{34} + 5HO$ entspricht.

		Ber.	Gef.
C_{66}	= 396	53,30	53,12
H_{35}	= 35	4,71	4,91
O_{39}	= 312	41,99	41,97
	743	100,00	100,00

0,1471 Quercitrin gaben 0,2978 Kohlensäure und 0,0598 Wasser, entsprechend der Formel

$$C_{66}H_{32}O_{36} = C_{66}H_{30}O_{34} + 2HO.$$

		Ber.	Gef.
C_{66}	= 396	55,31	55,21
H_{32}	= 32	4,47	4,51
O_{36}	= 288	40,22	40,28
	716	100,00	100,00

Das aus dem Quercitrin dargestellte Quercetin gab folgende Zahlen bei der Analyse:

0,1834 gaben 0,3953 Kohlensäure und 0,0635 Wasser, entsprechend der Formel $C_{54}H_{18}O_{24} + 2HO$.

		Ber.	Gef.
C_{54}	= 324	58,70	58,78
H_{20}	= 20	3,62	3,85
O_{26}	= 208	37,68	37,37
	552	100,00	100,00

In der oben erwähnten Notiz findet sich angegeben, dass die Blüthen der Rosskastanie sowohl Quercitrin als Quercetin enthalten. In den Cotyledonen der Rosskastanien ist ein gelber Farbstoff enthalten, aus dem ich Quercetin darstellen konnte, den Farbstoff selbst habe ich nicht krystallisirt erhalten können.

Die Bildung des Quercitrin findet bei der Rosskastanie in den Blättern statt, aus Bestandtheilen, die wir in der Rinde

Digitized by Google

finden, die in die Tegmina der Knospen übergehen, und von da in die jungen Blätter gelangen. Da das Aesculin dieselbe Zusammensetzung (procentisch) hat wie das Quercetin, so liesse sich die Entstehung des Quercetin aus Aesculetin leicht erklären. Dass aber auch das Fraxin zur Bildung von Quercetin verwendbar sei, ergiebt sich aus dem Umstande, dass in der Rinde von *Fraxinus excelsior* Fraxin enthalten ist, und wie Herr Gintl gefunden hat auch Fraxetin. In den Blättern von *Fraxinus excelsior* hat Herr Gintl im Sommer eine krystallisirte, blassgelbe Substanz entdeckt, die mit Salzsäure in wässeriger Lösung erhitzt, Quercetin gab. Die Rinde und die Blätter von *Fraxinus excelsior* enthalten kein Aesculin und keinen Kastaniengerbstoff, das Fraxin ist der gemeinsame Bestandtheil. Die Untersuchung des Apfelbaumes scheint mir die Bildung von Quercetin aus dem Kastaniengerbstoff sehr wahrscheinlich zu machen, ebenso die Zusammensetzung der Blätter von *Rhododendron*, *Ledum* und *Calluna*. Die Resultate dieser Untersuchungen werde ich alsbald vorzulegen im Stande sein.

---

3) Zur Elementaranalyse hygroskopischer Substanzen.

Von

W. Stein.

Um bei der Elementaranalyse sehr hygroskopischer Substanzen die Bestimmung des Wasserstoffs möglichst genau ausführen zu können, wäge ich die nur an der Luft oder im Exsiccator abgetrocknete Substanz im Schiffchen ab und bringe dieses in die zur Elementaranalyse vollständig vorgerichtete Verbrennungsröhre*). Nachdem die Dichtheit des Apparates geprüft ist, stecke ich in einem Abstande von 3—4″ hinter dem Schiffchen ein oder zwei Brenner an und leite einen auf diese Weise erhitzten und, wie bekannt, vollkommen trockenen Luftstrom langsam über die Substanz. Gewöhnlich erscheint sehr bald Wasser in der Chlorcalcium-

*) Damit der Versuch durch die Wärmeleitungsfähigkeit der Blechrinne nicht gefährdet werde, ist es zweckmässig, letztere nur so lang zu nehmen, als die Kupferoxydschicht reicht und die Stelle unter dem Schiffchen frei zu lassen.

Digitized by Google

röhre und verschwindet nach einiger Zeit wieder, ohne auch bei etwas stärkerer Erhitzung des Luftstromes und Abkühlung der Kugel der Chlorcalciumröhre durch Aether wieder zum Vorschein zu kommen. Der Apparat wird nun wiederum auf seine Dichtheit geprüft und die einzelnen Theile gewogen. Die Wägung des Kaliapparates mit dazugehöriger Kaliröhre lässt erkennen, ob eine Zersetzung der Substanz stattgefunden hat, und die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre ergiebt den Wassergehalt*). Während der Wägungen geht der Luftstrom ohne erhitzt zu werden, ununterbrochen durch die Röhre und sobald sie ausgeführt sind, kann die Verbrennung der nun vollkommen trocknen Substanz beginnen. Anstatt durch Abkühlung der Chlorcalciumröhre zu prüfen, ob die Austrocknung vollendet, ist es sicherer, nach der Wiederanfügung aller Apparate noch eine Zeit lang zu erhitzen und zum zweitenmale, diessmal jedoch nur die Chlorcalciumröhre, zu wägen.

In Fällen, wo eine höhere Temperatur nöthig ist, um das chemisch gebundene Wasser auszutreiben, hänge ich an vier dünnen Drähten ein Kupferblech zwischen Brenner und Röhre an der Stelle, wo das Schiffchen steht, auf, schiebe ein Thermometer dazwischen und stecke einen Brenner unter dem Bleche an. Die Temperatur in der Röhre ist selbstverständlich etwas niedriger als die Angabe des Thermometers. Durch Lösen der Drähte lässt sich nach beendigter Austrocknung das Blech leicht entfernen. — Zur Prüfung der Methode habe ich folgende Versuche ausgeführt:

1) *Milchzucker*, welcher als durch Alkohol gereinigter gekauft worden war:

a) 0,1935: Wasser bei 105° am Thermometer 0,00875 = 4,5 p.C.

b) 0,2435: Wasser bei 120° am Thermometer 0,011 = 4,5 p.C.

*) Zeigte sich in einem Falle gar kein Wasser in der Chlorcalciumröhre, so ist die Wägung nichtsdestoweniger vorzunehmen, da bei geringem Wassergehalte der Substanz oder höherer Temperatur des Luftstromes es vorkommen kann, dass kein Wasser in der Kugel verdichtet wird.

Digitized by Google

Als a bis auf 150° am Thermometer erhitzt wurde, fand ein weiterer Verlust von 0,0008 = 0,4 p.C. statt; zugleich war aber die Gewichtsdifferenz des Kaliapparates — 0,060 und die der Kaliröhre + 0,0645. Es hatte demnach eine geringe Zersetzung stattgefunden und der Zucker enthielt nur 4,5 p.C. Wasser.

2) Derselbe Zucker wurde umkrystallisirt und die Krystalle im Exsiccator getrocknet. 0,3005 verloren bei 120° am Thermometer 0,017 = 5,6 p.C. — Die theoretische Menge ist 5,5 p.C.

3) *Gallussäure,* lufttrocken, 0,1865: Wasser, ohne directe Erhitzung unterhalb des Bleches, 0,0175 = 9,3 p.C. — Theoretische Menge 9,5 p.C.

4) *Schwefelsaures Chinin,* mehrere Jahre in einem mit Glasstöpsel versehenen Präparatenglase aufbewahrt:

a) von der Oberfläche des Vorrathes, 0,2795: Wasser 0,018 = 6,4 p.C.

b) Dessgleichen, 0,2205: Wasser 0,014 = 6,3 p.C.

c) aus der Mitte des Vorrathes, 0,2105: Wasser 0,0125 = 5,9 p.C.

Diese drei Versuche waren ohne directe Erhitzung ausgeführt.

d) Frisch umkrystallisirtes und über Schwefelsäure getrocknetes Material, 0,177: Wasser bei 110° am Thermometer 0,0075 = 4,2 p.C.

e) Dieselbe Substanz, 0,201: bei 125° am Thermometer 0,0085 = 4,2 p.C.

Die Brauchbarkeit der Methode scheint mir hierdurch genügend bewiesen, ich will daher nur noch zu ihren Gunsten anführen, dass neben der wichtigen Controle über etwa stattgefundene Zersetzung, die sie gewährt, auch schnelle Ausführbarkeit ihr zur Empfehlung gereicht.

Bei den vorstehenden Versuchen habe ich mich, weil seit einiger Zeit bei jeder Analyse, doppelter Chlorcalciumröhren bedient. In einzelnen Fällen war eine Gewichtszunahme der zweiten Chlorcalciumröhre von 0,0005 Grm. eingetreten; in den meisten Fällen dagegen das Gewicht unverändert geblieben.

Digitized by Google

4) Die Farbstoffe der Flussspathe.

Nachdem zuerst von Kenngott auf die Eigenschaft der gefärbten Flussspathe beim Erhitzen farblos zu werden und dabei an Gewicht zu verlieren, aufmerksam gemacht worden war, hat sich besonders Schafhäutl mit der Sache eingehender beschäftigt, seine Untersuchungen jedoch nur mit dem Stinkfluss von Wölsendorf angestellt. Während Kenngott die Gewichtsabnahme durch entweichendes freies Fluor erklärte, nimmt Schafhäutl als Ursache unterchlorige Säure an, da er durch Kochen des gepulverten Minerals mit Wasser Chlor in letzterem nachzuweisen im Stande war. Später hat Schrötter nachgewiesen, dass kein Chlor in flüchtiger Verbindung darin vorkomme, es müssen also Schafhäutl's Resultate auf irgend einem Irrthum beruhen. In Folge dieser noch herrschenden Ungewissheit hat nun G. Wyrouboff (Bullet. soc. chim. Juin 1866, p. 334) neue Versuche angestellt, deren Resultate in Folgendem niedergelegt sind.

Es wurde zunächst der Gewichtsverlust durch Glühen genau bestimmt. Der Wölsendorfer Flussspath entfärbt sich vollständig bei 370°, die meisten anderen Varietäten viel früher. Um die Proben trocken zu erhalten, konnten sie daher bis zu 150° erhitzt werden. Hierbei verloren 10 Grm. des Minerals 0,004, bei 370° verlor dieselbe Menge 0,007, zusammen 0,0112, was ganz mit den Schafhäutl'schen Versuchen übereinstimmt. Uebrigens differirten die Zahlen für den Verlust bei verschiedenen Versuchen oft bis zu 5 Mgrm. Es rühren diese Differenzen wahrscheinlich von beigemengtem Kalk her, der sich beim Glühen zersetzt, denn nach vorläufigem Behandeln des Spathes mit verdünnter Säure belief sich der Gewichtsverlust nur auf 0,002, und variirte bei verschiedenen Sorten nur zwischen 0,001 und 0,0025.

Behufs der Analyse wurde der pulverisirte Flussspath in einer nicht zu kleinen tubulirten Retorte, deren Hals in eine 20—25 Cm. lange Röhre auslief, mit Kupferoxyd gemischt und am Ende des Retortenhalses ein Chlorcalciumrohr und Kaliapparat vorgelegt. Durch die Tubulatur wurde

Digitized by Google

kohlensäure- und wasserfreier Sauerstoff eingeleitet. Der Kohlenstoff wurde in solchem Flussspath bestimmt, der vorher mit Säure gewaschen war, der Wasserstoff in nicht gewaschenem Mineral, da, wie sich bald ergab, es ausserordentlich schwierig war, vollständig die letzten Spuren Salzsäure zu entfernen, die natürlich die Genauigkeit der Resultate wesentlich würden beeinträchtigt haben.

I. *Violetter Flussspath von Wölsendorf.* Der merkwürdige Geruch desselben wird von Schrötter einem Ozongehalte zugeschrieben, der 0,02 p.C. betragen soll. Es scheint diess anfänglich mit den obigen Zahlen für die Gewichtsabnahmen übereinzustimmen, zumal Schrötter angiebt, dass das Ozon erst bei der zur Entfärbung nöthigen Temperatur fortgehe, indessen zeigt sich durch diesen Versuch diese Annahme keineswegs bestätigt, denn obgleich es Stücke giebt, die fast geruchlos sind, war doch bei allen die Gewichtsabnahme constant. Auf der anderen Seite zeigt sich bald, dass die am intensivsten gefärbten Stücken auch den stärksten Geruch haben, obgleich, wegen der sehr geringen Quantität des Farbstoffs überhaupt, dennoch der Gewichtsverlust beim Glühen derselbe ist, wie bei den helleren Sorten. Eine Wiederholung der Schrötter'schen Versuche über die Gegenwart von Ozon zeigte die Richtigkeit derselben, nur gelang es nicht, den nach Ansicht des Verfassers allein entscheidenden Versuch, die Entwicklung des Chlors aus dem Chlornatrium, auszuführen. Es schliesst sich hieran eine Kritik der Schönbein'schen und Meissner'schen Versuche, die indessen hier füglich übergangen werden kann. Das Resultat derselben ist, dass nur eine Aehnlichkeit, keine Identität der Wirkung von Flussspath und Terpentinöl auf Jodkalium, existirt.

Ob der Geruch von Antozon herrühre, wie Schönbein, Schrötter und Gimbel annehmen, oder durch einen in die Risse des Minerals eingedrungenen Kohlenwasserstoff bedingt sei, wie der Vf. meint, wurde in der Weise entschieden, dass eine Quantität des gepulverten Minerals mit Aether längere Zeit digerirt wurde. Rührte der Geruch von Antozon her, so musste er nach Entfernung des Aethers noch vorhanden sein, im anderen Falle musste er

Digitized by Google

mit der Lösung des Kohlenwasserstoffs verschwinden. Es fand sich nun, dass auf diese Weise das Mineral völlig geruchlos gemacht werden konnte, und dass der ätherische Auszug auf einem Uhrglas verdampft, einen nicht unbedeutenden Rückstand liess. Da die stark riechenden Stücken stets in der Nähe des das Lager begrenzenden Granites sich vorfinden, so ist die Annahme, jener Kohlenwasserstoff sei durch die zur Zeit der Bildung des Flussspathes noch hinreichend hohe Hitze des Granites aus beigemengten organischen Substanzen entstanden, wohl gestattet.

Als Resultate der Analyse, mit 100 Grm. angestellt, wurden gefunden:

CO_2	= 0,066	C = 0,0170	
HO	= 0,035	H = 0,0038	
			0,0208
Gefundener Gewichtsverlust			0,0200
Differenz			0,0008

100 Grm. Flussspath gaben mit Natronkalk geglüht nur 0,0009 Stickstoff. 5 Grm. des Minerals gaben 0,017 AgCl, 5 Grm. geglühte und entfärbte Substanz 0,010 AgCl. Das Chlor ist also in einer ziemlich constanten Verbindung enthalten. Wie Schafhäutl das Chlor als Salmiak hat nachweisen können, ist somit nicht erklärlich. Von anderen Oxyden wurden in 5 Grm. noch gefunden:

Al_2O_3	=	0,0180
Fe_2O_3	=	0,0032
FeO	=	0,0025

so dass eine so intensive Färbung wie die des Wölsendorfer Flussspathes ist, dadurch nicht hervorgebracht worden sein kann.

II. *Dichroïscher Flussspath von Cumberland.* Die Analyse ergab in 100 Grm.

CO_2	= 0,0339	C = 0,009	
HO	= 0,0210	H = 0,002	
			0,011
Glühverlust			0,010
			0,001

1 Grm. Substanz ergab 0,0031 Fe_2O_3.

III. *Gelber Flussspath von Durham.* Gefunden in 100 Grm.:

Digitized by Google

CO_2	= 0,028	C	= 0,0076
HO	= 0,020	H	= 0,0022
			0,0098
		Glühverlust	0,0100
			0,0002

Eisenoxyd: 0,0082 in 1 Grm.

IV. *Violetter Flussspath von Schneeberg.* Gefunden in 150 Grm.:

CO_2	= 0,053	C	= 0,0144
HO	= 0,035	H	= 0,0038
			0,0182
		Glühverlust	0,0300
			0,0118

Eisenoxyd: 0,0065 in 1 Grm.

V. *Grüner Flussspath von Beaujolais.* Gefunden in 150 Grm.:

CO_2	= 0,032	C	= 0,0095
HO	= 0,023	H	= 0,0025
			0,0120
		Glühverlust	0,0150
			0,0030

Eisenoxyd: 0,0065 in 1 Grm.

VI. *Blauer Flussspath von Lichtenberg.* Gefunden:

CO_2	= 0,054	C	= 0,0147
HO	= 0,025	H	= 0,0027
			0,0174
		Glühverlust	0,0200
			0,0026

Eisenoxyd: 0,002
Eisenoxydul: 0,0015 } in 1 Grm.

VII. *Dichter Flussspath von Andreasberg.* Gefunden:

CO_2	= 0,083	C	= 0,0230
HO	= 0,031	H	= 0,0030
			0,0264
		Glühverlust	0,0250
			0,0014

Eisenoxyd: 0,0065
Eisenoxydul: 0,007 } in 1 Grm.

VIII. *Weisser Flussspath aus Cumberland.* Verlor durchs Glühen nichts.

Eisenoxyd: 0,0065
Eisenoxydul: 0,0035 } in 1 Grm.

Digitized by Google

Am Ende seiner Arbeit stellt der Vf. folgende Schlüsse auf. 1) Die Flussspathe sind neptunischen Ursprungs. 2) Die Farbstoffe derselben sind mehrere, wahrscheinlich bituminösen Kalksteinen entstammende Kohlenwasserstoffe. 3) Der Geruch des Wölsendorfer Flussspathes hängt ebenfalls von der Gegenwart eines die Risse des Gesteins erfüllenden Kohlenwasserstoffs ab.

---

5) Mineralanalysen.

C. W. Paykalt theilt die Untersuchungen einiger schwedischen Mineralien mit (Oefvers. af Akad. Förhand. 1866, 23, No. 4, p. 85).

1) *Staurolith*, welcher bisher noch nicht in Schweden gefunden worden, erhielt der Vf. von Nordmarks Gruben in Wermland, wo er in einem Stück körnigen Dolomits angetroffen wurde. Die chocoladenbraunen Krystalle, welche die gewöhnliche Form besassen, hatten ein spec. Gew. = 3,54, Härte = 6,25, schmolzen leicht zu einem schwarzen, innerlich magnetischen Glas und zeichneten sich durch ihren ungewöhnlich hohen Mangangehalt aus. Sie waren, wie ihr Wassergehalt und die äusserlich dunklere Farbe andeuteten, schon in der Verwitterung begriffen.

Die Analyse, bei welcher Mangan vom Eisenoxyd und Thonerde durch kohlensauren Baryt getrennt und als $\ddot{M}n$ berechnet wurde, gab folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff		
$\ddot{S}i$	36,05	18,72		
$\ddot{A}l$	35,18	16,47	24,11	Formel:
$\ddot{F}e$	13,73	4,12		$\ddot{R}_4\ddot{S}i_3$ oder $\ddot{R}_8\ddot{S}i_9$.
$\ddot{M}n$	11,61	3,52		
Glühverlust	2,51			

2) *Fahlerz von Långban's Gruben in Wermland.*

An diesem Fundort kommt als grosse Seltenheit das in graugrünen Malakolit eingewachsene Fahlerz vor, dessen Analyse nach H. Rose's Methode ausgeführt wurde. Sehr unbedeutende Mengen von Blei und Arsenik finden sich neben den unten angeführten Hauptbestandtheilen. Das spec. Gew. = 4,97.

Digitized by Google

Zusammensetzung in 100 Theilen:

		berechneter Schwefelgehalt
Schwefel	23,32	—
Antimon (aus dem Verlust)	28,76	11,48
Silber	10,00	1,48
Kupfer	30,04	7,58
Eisen	1,86	1,06
Zink	6,02	2,96
		24,57

Abgesehen von dem kleinen Verlust an Schwefel verhalten sich die Schwefelmengen im $\dddot{S}b$ zu denen im $\dot{R} = 3:3{,}42$, was wohl dadurch auf die theoretische Zahl 3:3 zurückgeführt wird, wenn man annimmt, dass der aus dem Verlust bestimmte Antimongehalt etwas zu hoch ausgefallen ist.

3) *Prehnit* von Upsala. Dieses Mineral wurde bei Wegsprengungen unweit Bergsbrunna gefunden und zwar als Kluftausfüllung in dem hornblendeführenden Granit. Das mit verdünnter Essigsäure von Kalkspath befreite weissgrüne Mineral wurde geglüht und in Salzsäure gelöst. Die Analyse ergab:

			Sauerstoff
$\ddot{S}i$	44,11		22,98
$\ddot{A}l$	22,99	10,74	11,70
$\ddot{F}e$	3,22	0,96	
$\dot{C}a$	25,83	7,40	
$\dot{H}$	4,26	3,70	

Das frische Gestein, in welchem sich jene Klüfte finden, ist ein grobkrystallinisches Gemenge von grauem Feldspath (Oligoklas und Orthoklas) blauem Quarz, schwarzgrüner glänzender Hornblende und schwarzbraunem Glimmer. In der Gegend der Klüfte sieht es aber ganz anders aus: der Feldspath ist ziegelroth und matt, der Quarz weiss, der Glimmer fehlt entweder ganz oder ist höchst verwittert, und die Hornblende ist chloritartig geworden, wie die Analyse auswies. Denn das von den kleinen Hornblendedrusen abgeschabte graugrüne Pulver, mit verdünnter Essigsäure behandelt, enthielt 35,5 p.C. Kieselsäure, 23,5 p.C. Eisenoxydul 22,7 p.C. Thonerde und Spuren von Magnesia und Wasser, keinen Kalk. Demnach hat die Hornblende ihren Kalk nebst

Digitized by Google

Kieselerde verloren, woraus Kalkspath und Prehnit gebildet sind, und andererseits Thonerde aus dem zersetzten Glimmer aufgenommen. Ob der Feldspath sich wesentlich verändert hat, ist durch eine Analyse nicht festgestellt.

---

6) Zur Prüfung auf Alkalimetalle

wendet Debray (Bull. soc. chim., Juin 1866, p. 404) statt des gewöhnlichen phosphormolybdänsauren Natrons die Phosphormolybdänsäure selbst an. Zur Darstellung derselben wird das Ammoniaksalz mit Königswasser gekocht und die entstandene Lösung abgedampft, wobei das Säurehydrat auskrystallisirt. Die Lösung fällt Ammoniak und alle übrigen Alkalien, Caesion, Rubidion und Thallion werden selbst aus saurer Lösung dadurch gefällt. Die Schwerlöslichkeit der Niederschläge lässt ziemlich geringe Mengen von Alkalien noch deutlich nachweisen, so ist z. B. $^1/_{500}$ Kali noch sehr leicht nachzuweisen.

---

7) Zur Erkennung freier Säure in der schwefelsauren Thonerde

wendet W. Stein ungeleimtes Ultramarinpapier an, welches nach seinen bisherigen Erfahrungen alle andern bis jetzt vorgeschlagenen Mittel übertrifft und 0,8 p.C. Schwefelsäurehydrat noch deutlich erkennen lässt. Weiteres wird der Vf. später darüber mittheilen. (Fresenius, Zeitschr. V. Jahrg.)

Digitized by Google

XIV.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Königsberg.

XVI. Ueber die Sättigungscapacität der Ueberjodsäure.

Von

C. G. Lautsch.

Es existiren über die Ueberjodsäure und ihre Salze zwei grössere Arbeiten. Die eine ist von Magnus und Ammermüller*), die andere von Langlois**). Magnus und Ammermüller haben die Säure entdeckt und in Poggendorff's Annalen aus dem Jahre 1833 die Darstellung derselben und ihre Eigenschaften angegeben. Von ihren Salzen finden wir dort die Silber-, Kali- und Natronsalze näher untersucht. Es wird von ihnen die Säure als einbasisch bezeichnet. Ausserdem hat Bengiesser***) einige Beiträge zur Kenntniss der Ueberjodsäure geliefert, jedoch nichts wesentlich Neues hinzugefügt. Ferner entdeckte Rammelsberg†) bei einer Untersuchung jodsaurer Salze 2 Hyperjodate des Baryts. Als er nämlich jodsauren Baryt unter Luftabschluss glühte, fand er als Glührückstand ein Salz, das die Zusammensetzung $5(BaO)JO_7$ hatte. Er nennt es ein vierbasisches Salz. Er betrachtet die Ueberjodsäure als einbasisch und stellt folgende Reihe von Salzen auf:

$RO.JO_7$ neutrales Salz,
$(RO)_2.JO_7$ einfachbasisch,
$(RO)_{2\frac{1}{2}}.JO_7$ anderthalbbasisch,
$(RO)_5.JO_7$ vierfachbasisch.

Die umfassendste Arbeit rührt von Langlois aus dem Jahre 1852 her. Er giebt nicht nur eine vollständige Analyse der Säure, sondern wir finden auch eine grössere Anzahl von Salzen untersucht. Er spricht in dieser Arbeit in Betreff der

*) Pogg. Ann. Bd. **104**, Jahrg. 1833.
) Dies. Journ. **56.
***) Ann. d. Pharm. Bd. **17**, Jahrg. 1836.
†) Pogg. Ann. Bd. **120**, Jahrg. 1838.

Digitized by Google

Basicität der Säure sich so aus: „Die Ueberjodsäure enthält 5 Aeq. Hydratwasser, welche in den Salzen zum Theil oder vollständig durch eben so viel Aequivalente Basis ersetzt werden können.“ Er nennt ferner die Verbindung $5(RO)JO_7$ ein fünfbasisches Salz und will damit wohl sagen, dass die Ueberjodsäure im Stande ist, 5 Aeq. Basis zu binden. Langlois scheint also, wenn er es auch nicht direct ausspricht, die Säure als fünfbasische aufzufassen.

Der Zweck meiner Untersuchung ist nun der gewesen, die Sättigungscapacität der Ueberjodsäure festzustellen durch Untersuchung schon bekannter Salze und durch Darstellung und Untersuchung neuer Salze.

Eigenschaften und Darstellung der Ueberjodsäure und ihrer Salze.

Die Ueberjodsäure ist in Wasser, besonders in warmem, sehr leicht löslich und krystallisirt aus dieser concentrirten wässrigen Lösung über Schwefelsäure in sehr schönen Krystallen, die Langlois als rhomboidale Prismen bezeichnet, deren Messung mir aber nicht gelungen ist, weil sie schon über Schwefelsäure, allerdings nicht im luftleeren Raume, aufbewahrt, verwitterten. An der Luft trat diese Verwitterung bedeutend schneller ein.

Auch in Alkohol ist die Säure löslich, weniger in Aether, doch erfolgt in dieser Lösung allmähliche Zersetzung und Reduction zu Jodsäure, die man leicht als jodsaures Silberoxyd nachweisen kann. Sie schmilzt, wie Langlois angiebt und ich es auch gefunden habe, bei 130° und verliert zwischen 200 und 210° alles Krystallwasser und 2 Aeq. O, so dass reine JO_5 zurückbleibt.

Die Ueberjodsäure wird durch schweflige Säure, Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, Salzsäure, ferner durch organische Substanzen, auf die sie oxydirend wirkt, augenblicklich zersetzt. Sie fällt Tanninlösung, was die Jodsäure nicht thut.

Die Salze der Ueberjodsäure sind fast alle in Wasser unlöslich oder wenigstens sehr schwer löslich und unterscheiden sich dadurch von den überchlorsauren Salzen, von denen ja nur das Kalisalz schwer löslich ist. In Salpetersäure sind sie

Digitized by Google

ohne Zersetzung leicht löslich, in Salzsäure dagegen nur unter Zersetzung.

Beim Glühen hinterlassen die Salze im Allgemeinen unter Entwicklung von Sauerstoff und Wasser ein Gemenge von Jodmetall und Metalloxyd oder nur Jodmetall, wie z. B. das zweibasische Natronsalz, die Silbersalze, das Kalisalz. Oft entwickelt sich auch beim Glühen ein Theil oder alles Jod, z. B. beim Kupfersalz und bei den Barytsalzen.

Die Darstellung der Salze kann auf zweierlei Art erfolgen. Entweder, da sie meistentheils in Wasser unlöslich sind, durch Wechselzersetzung oder durch Neutralisation der kohlensauren Salze durch Ueberjodsäure.

Das überjodsaure Natron $2(NaO)JO_7 3HO$, das ich in grösseren Mengen darstellte und dessen Bereitung ich später anführen werde, benutzte ich zur Darstellung anderer Salze durch Wechselzersetzung. Dasselbe wurde in einigen Tropfen Salpetersäure gelöst und dann die Lösung durch die betreffenden salpetersauren Metalloxyde gefällt. So erhielt ich z. B. das Bleisalz, Quecksilberoxydul- und Oxydsalz. Falls ich keinen Niederschlag erhielt, dampfte ich entweder zur Trockne und löste das überschüssige angewandte Metalloxydsalz in Wasser auf, während das überjodsaure Salz ungelöst zurückblieb (z. B. beim Kupferoxyd und Kobaltoxydulsalz) oder ich versetzte die salpetersaure Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss. Ich erhielt so ein Baryt-, Strontian-, Kalk-, Magnesia-, Zink-, Cadmium-, Wismuthsalz, die sämmtlich im Ueberschuss von Ammoniak sich nicht lösten, aber sehr voluminös und flockig als Niederschlag waren. Endlich brachte ich die schwefelsauren oder salpetersauren Metalloxyd-Lösungen in Wasser direct mit dem Natronsalz in Berührung. Auf diese Weise erhielt ich ein neues Silbersalz, dasselbe Kupfersalz, das Langlois dargestellt hat, dieselben Quecksilbersalze, die ich schon auf anderem Wege dargestellt habe. Wahrscheinlich erhält man auf diesem Wege noch manche andere Salze; es ist jedoch, falls die entstehenden überjodsauren Salze farblos sind, die vollkommene Umsetzung schwer nach dem blossen Augenschein zu beurtheilen.

Von den schon bekannten Salzen habe ich die Natron-

Digitized by Google

salze, das Kalisalz, die Salze der alkalischen Erden, die Silbersalze, das Kupfer-, Blei-, Zink- und Magnesiasalz untersucht. Von den neu dargestellten Salzen habe ich besonders zwei Quecksilbersalze, zwei Silbersalze und ein Kobaltsalz genau untersucht, weil ich durch sie besonders Aufschluss über die Basicität der Säure zu erlangen glaubte. Ausserdem habe ich noch ein Nickeloxydul-, ein Cadmium- und Wismuthsalz dargestellt.

Was die Darstellung der freien Säure betrifft, so habe ich sie nach Angabe von Magnus und Ammermüller aus dem Silbersalz, welches die unerwartete Zusammensetzung $AgO.JO_7$ hat, dargestellt. Ich stellte mir zuerst das gelbe Silbersalz ($2AgO.JO_7 3HO$) dar und löste dasselbe in Salpetersäure. Ich bemerke hierbei, dass diese Lösung nur dann leicht von Statten geht, wenn sie gleich nach der Fällung geschieht. Steht der Niederschlag einige Zeit, oder wird er gar über Schwefelsäure vorher getrocknet, so gelingt die vollkommene Auflösung nur durch Kochen mit Salpetersäure, wobei sich stets, wie es Magnus und Ammermüller auch angeben, etwas jodsaures Silberoxyd bildet. Von diesem $AgO.JO_5$ wurde die salpetersaure Lösung abgegossen und fast zur Trockne gedampft; wobei allmählich ein orangefarbenes Salz anschoss. Diess wurde so viel als möglich durch Abgiessen von der concentrirten Salpetersäure und salpetersauren Silberoxyd-Lösung befreit und nun mit Wasser übergossen. Ist das Wasser warm, so geht das orangefarbene Salz in das sogenannte rothe Salz von der Zusammensetzung $2(AgO).HO.JO_7$ über. Ist es kalt, so erhalten wir wieder das gelbe Salz. Es wird also das Salz $AgO.JO_7$ durch Wasser so zersetzt, dass ein Theil der Ueberjodsäure in Lösung geht unter Bildung eines zweibasischen Silbersalzes. Die Zersetzung geht in folgender Weise vor sich:

$$2(AgO.JO_7) + 3HO = 2(AgO).JO_7 + 3HO + JO_7.$$

JO_7 geht in Lösung.

Nachdem man die sehr schwache Lösung der Ueberjodsäure abgegossen hat, löst man das zurückbleibende Salz wieder in Salpetersäure auf und kann dieselbe Manipulation mehrere Mal wiederholen. Man hüte sich die Lösung abzu-

Digitized by Google

filtriren, weil die Säure durch organische Substanzen zu leicht reducirt wird. Je öfter man das zurückbleibende zweibasische Silbersalz auflöst, desto mehr $AgO.JO_5$ bildet sich. Die wässrige Lösung der Ueberjodsäure wurde in einer Porcellanschaale auf dem Wasserbade bis zu einem kleinen Reste eingedampft und dann zur Krystallisation über Schwefelsäure gestellt.

Ich habe auch versucht, die Ueberjodsäure auf die von Bengiesser aus dem Bleisalz $3(PbO)JO_7 2HO$, durch Zersetzung desselben mit Schwefelsäure darzustellen. Doch fand ich, dass die Zersetzung bei niedriger Temperatur nicht so leicht und vollständig vor sich geht, als Bengiesser angiebt. Nur in dem Falle, wenn man unmittelbar nach der Fällung filtrirt, rasch auswäscht und den noch feuchten Niederschlag mit Schwefelsäure behandelt, scheint die Zersetzung vollständig zu sein.

Stellt man nämlich das überjodsaure Bleioxyd in der Weise dar, wie Langlois es angiebt, indem man eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd in eine Auflösung von zweibasisch überjodsaurem Natron giesst, so entsteht ein anfangs weisser, etwas flockiger Niederschlag, der aber sich nach einigem Stehen als ein krystallinisches gelblichweisses Pulver zu Boden setzt. Filtrirt man jetzt und trocknet den Niederschlag über Schwefelsäure, so gelingt die vollkommene Zersetzung durch Schwefelsäure nur unter gleichzeitiger Zerstörung der Ueberjodsäure. In der Kälte damit behandelt oder auf dem Wasserbade erhitzt, zeigte es sich an der gelben Farbe des Salzes, dass ein Theil unzersetzt geblieben war und ausserdem entwickelten sich beim Glühen des Rückstandes, der reines schwefelsaures Bleioxyd sein sollte, stets Joddämpfe. Nur in dem Falle, wenn man mehrere Male mit Schwefelsäure im Platintiegel abdampfte, erhielt man reines schwefelsaures Bleioxyd. Auch die Angabe von Langlois fand ich bestätigt, dass die Ueberjodsäure durch einen geringen Ueberschuss von Schwefelsäure zu einem kleinen Theile zersetzt wird, also dass die auf diese Weise dargestellte Ueberjodsäure nicht ganz frei von Jodsäure ist.

Ehe ich zur Beschreibung der einzelnen Salze übergehe,

Digitized by Google

will ich noch bemerken, dass ich die Bezeichnung, wie sie Langlois braucht, beibehalte, so dass ich ein Salz von der Zusammensetzung $2(NaO)JO_7 3HO$ ein zweibasisches und $5(HgO)JO_7$ ein fünfbasisches Salz nenne.

Darstellung und Analyse einzelner überjodsaurer Salze.

A. Die Natronsalze.

Zum Ausgangspunkte für die Darstellung anderer Salze diente das zweibasische Natronsalz von der Zusammensetzung $2(NaO)JO_7 3HO$. Es wurde in der Weise bereitet, wie Magnus und Ammermüller es angegeben haben, indem nämlich durch eine Lösung von jodsaurem Natron in Aetznatron zu gleichen Theilen, so lange Chlor hindurch geleitet wurde, bis die Flüssigkeit sehr schwach nach Chlor roch. Das jodsaure Natron wurde in folgender Weise dargestellt: es wurde Jod in Wasser suspendirt und so lange concentrirte Aetznatron-Lösung zugesetzt, bis das Jod vollkommen zu einer dunkelrothen Flüssigkeit gelöst war. Nachdem mit so viel Wasser verdünnt war, bis die Farbe nur noch schwach röthlich war, wurde Chlor hineingeleitet, wobei ein Theil des Jods sich wieder ausschied. Dasselbe wurde durch Hinzusetzen von Natronlauge wieder gelöst und nun von Neuem Chlor durchgeleitet. Mit dem Zusatze von Natronlauge wurde so lange fortgefahren, bis nach neuem Durchleiten von Chlor die Flüssigkeit sich nicht mehr gelb färbte und dieselbe ein wenig nach Chlor roch. Wurde diese klare Flüssigkeit ein wenig eingedampft, so schied sich beim Erkalten sehr schön krystallinisch überjodsaures Natron aus.

Das überjodsaure Natron in der Weise darzustellen, wie Bengiesser es angiebt, scheint mir, besonders wenn es in grösseren Mengen dargestellt werden soll, nicht zweckmässig zu sein; denn zu der grossen Menge Flüssigkeit sind überaus umfangreiche Gefässe erforderlich und das macht die Methode unbequem.

Von der Reinheit des auf die oben angegebene Weise erhaltenen Salzes überzeugte ich mich durch Reaction und Analyse. Ich löste es in einigen Tropfen Salpetersäure und setzte salpetersaures Silberoxyd dazu. Der entstehende Nieder-

Digitized by Google

schlag war gelb gefärbt und löste sich auf Zusatz von mehr Salpetersäure klar auf. Hätte sich eine Trübung gezeigt, so würde das auf Spuren von Chlor oder Jodsäure hingedeutet haben. Um mich zu versichern, ob dieses Salz wirklich die von Langlois angegebene Zusammensetzung habe, machte ich zur Controle eine Wasserbestimmung und eine Bestimmung des Gesammtverlustes, den das Salz beim Glühen erlitt.

Bis zu 200° erhitzt, zeigte es keinen Wasserverlust. Es wurden daher 1,451 Grm. in einer kleinen Glasretorte geglüht, die mit einem Chlorcalciumrohre in Verbindung war. An Gesammtverlust, der von Sauerstoff und Wasser herrührte, erhielt ich:

0,397 Grm. = 27,36 p.C.
An Wasser 0,150 „ = 10,345 „
Also musste an Sauerstoff
0,247 Grm. = 17,02 p.C.

verloren gegangen sein.

Hat das Salz die Zusammensetzung $2(NaO)JO_7 3HO$, so soll es 9,93 p.C. Wasser enthalten und bei der angewandten Temperatur im Ganzen 27,16 p.C. verlieren nach folgender Formel:

$$2(NaO)JO_7 3HO = JNa_2O_3 + 6O + 3HO.$$

Der Versuch bestätigte also diese Zahlen.

Setzte man den Rückstand der freien Luft aus, so zog er begierig Wasser und Kohlensäure an und färbte sich durch Ausscheidung von Jod gelb. Bei Behandlung mit Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzte er sich augenblicklich unter Ausscheidung von Jod. Diese Eigenschaften des Rückstandes, die Langlois auch anführt, gaben mir die Ueberzeugung, dass das Natronsalz wirklich die oben angegebene Zusammensetzung habe.

Man kann die Zersetzung des Salzes beim Glühen auch durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2[2(NaO)JO_7 3HO] = 3(NaO)JO_3 + NaJ + 12O + 6HO.$$

Hiernach würde also der Rückstand nicht die Zusammensetzung $2(NaO)JO_3$, sondern $3(NaO)JO_3 + NaJ$ haben und allerdings sprechen die Eigenschaften desselben wohl dafür,

Digitized by Google

dass jodigsaures Natron darin enthalten ist, welches sich den chlorigsauren Salzen analog verhält.

Durch Behandlung des zweibasischen überjodsauren Natrons mit wässiger Ueberjodsäure, erhält man das einbasische Salz, das die Zusammensetzung, wie auch Langlois angiebt, $NaO.JO_7.4HO$ hat und nicht, wie Magnus und Ammermüller behaupten, $NaOJO_7$. Denn es verliert nach meinem Versuche zwischen 140 und 150° 14,51 p.C. Wasser. Der angegebenen Formel nach müsste es 14,40 p.C. verlieren.

Glühte man das Salz im Platintiegel, so verlor es an Wasser und Sauerstoff 39,82 p.C. Der Formel nach sollte der Verlust 40,00 p.C. betragen. Ich bemerke hierbei, dass Langlois' Angaben in dieser Beziehung nicht ganz richtig sind. Er sagt: „Bei der Wärme einer doppelzugigen Lampe beträgt der Verlust an Sauerstoff und Wasser 37,20 p.C., der Theorie nach 36,80. Der Rückstand besteht nur aus Jodnatrium."

Das letztere ist richtig. Berechnet man aber nach der Formel $NaO.JO_7.4HO$ die procentische Zusammensetzung des Salzes, so erhält man:

Jodnatrium . . .	60,00	
Wasser	14,40	40,00.
Sauerstoff	25,60	

Langlois hat offenbar nur den Sauerstoff der Ueberjodsäure berechnet. Dieser allein beträgt nämlich 22,40 p.C., addirt man hierzu die 40 p.C. Wasser, so erhält man die Zahl 36,80, die Langlois angiebt.

Das zweibasische Natronsalz ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in warmem sehr schwer löslich, so dass es von jodsaurem Natron und Chlornatrium leicht getrennt werden kann. Das einbasische Salz ist in Wasser etwas leichter löslich und zeigt die Lösung desselben eine deutlich saure Reaction. In Salpetersäure sind beide Salze sehr leicht löslich.

B. Das einbasisch überjodsaure Kali.

Dieses Salz wurde in derselben Weise, wie das zweibasische Natronsalz erhalten. Es wurde Chlor in eine Auflösung von jodsaurem Kali und Aetzkali geleitet. Es ent-

Digitized by Google

stand aber nicht das entsprechende Salz $2(KO)JO_7.3HO$, sondern ein Salz von der Zusammensetzung $KO.JO_7$. Magnus und Ammermüller bezeichnen es als neutrales überjodsaures Kali, da sie die Ueberjodsäure als einbasisch betrachten. Löst man etwas von dem gut ausgewaschenen Salze in vielem Wasser auf, so zeigt die Lösung eine deutliche Röthung des Lakmuspapier. Es ist also ein saures Salz und zeigt wohl, dass die Säure nicht einbasisch ist. Merkwürdig ist es, dass es gar kein Wasser enthält, während das entsprechende Natronsalz 4 Aeq. gebunden hält.

Bis zu 100° erhitzt, verloren 1,397 Grm. des Salzes nichts; bis zur Rothgluth erhitzt, verloren sie 0,394 Grm. oder 28,23 p.C. Man sollte 27,83 p.C. erhalten. Der Rückstand besteht aus Jodkalium und löst sich sehr leicht in Wasser.

Langlois hat auch ein überjodsaures Ammoniumoxyd dadurch erhalten, dass er eine Lösung von Ueberjodsäure in Ammoniak hineingoss. Der augenblicklich entstehende Niederschlag ist, wie ich mich überzeugte, in einer grossen Menge Wasser löslich, röthet Lakmuspapier und hat nach Langlois die Zusammensetzung

$$NH_4O.JO_7.4HO.$$

C. Die Silbersalze.

Magnus und Ammermüller haben 3 Silbersalze beschrieben und analysirt. Diese Salze haben folgende Zusammensetzung:

$$2(AgO).JO_7.3HO;\ 2(AgO).JO_7.HO;\ AgO.JO_7.$$

Die Analysen von Magnus und Ammermüller habe ich insofern controlirt, als ich die Salze glühte und dadurch das Wasser und den Sauerstoff bestimmte. Das letzte Salz ist von orangegelber Farbe und wird, wie schon erwähnt, zur Darstellung der Ueberjodsäure benutzt, da es die Eigenschaft hat, durch Wasser zerlegt zu werden.

Als Ausgangspunkt zur Darstellung sämmtlicher Silbersalze diente mir das sogenannte gelbe Salz von der Zusammensetzung $2(AgO)JO_7.3HO$. Man erhält es, wenn man das zweibasische überjodsaure Natron in so wenig als möglich Salpeter-

Digitized by Google

säure löst und die Lösung durch salpetersaures Silberoxyd fällt. Ist die Lösung schwach salpetersauer, so erhält man einen röthlichen Niederschlag, der aber noch während des Fallens in einen gelben übergeht. Setzt man gleich nach der Fällung mehr Salpetersäure zu, so löst sich der Niederschlag sehr leicht wieder auf. Erwärmt man diese erhaltene salpetersaure Lösung, dampft ein wenig ab und lässt erkalten, so erhält man dasselbe Salz in sehr schönen gelben Rhomboëdern. Dampft man die salpetersaure Lösung fast zur Trockne, so erhält man das orangegelbe Salz.

Wenn man zu der salpetersauren Lösung des gelben Salzes Ammoniak zusetzt, so entsteht kein gelber Niederschlag, sondern ein zuerst röthlichbrauner, der bei mehr Zusatz von Ammoniak ganz dunkelbraun wird. Im Ueberschuss von Ammoniak löst er sich sehr leicht auf, ebenso, wie im Ueberschuss von Salpetersäure. Fixiren lässt er sich nur bei vollkommener Neutralisation der Flüssigkeit. Erwärmt man die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage oder lässt ihn längere Zeit stehen, so wird er noch dunkler und krystallinisch. Er löst sich jetzt nicht mehr in Ammoniak und schwer in Salpetersäure. Wir haben hier ein neues Silbersalz erhalten, welches identisch mit einem anderen ist, das ich später erhielt, als ich versuchte, ob das gelbe Salz sich in Ammoniak löse; wenn man es direct mit demselben in Berührung bringt. Zuerst glaubte ich allerdings, dass dieses Salz, welches durch Neutralisation der salpetersauren Lösung mit Ammoniak herausfällt, dasselbe wäre, wie das, welches entsteht, wenn man das gelbe Salz bis 100° erhitzt. Es geht nämlich dann in ein schwarzes Pulver über, das beim Zerreiben eine schöne dunkelrothe Farbe zeigt. Diese Farbenveränderung rührt vom Verlust zweier Aequivalente Wasser her, so dass dieses rothe Salz die Zusammensetzung $2(AgO)JO_7 . HO$ hat.

Spätere Analysen haben mich überzeugt, dass das durch Fällung mit Ammoniak erhaltene Salz eine andere Zusammensetzung hat und identisch mit dem folgenden Salze ist:

Digitized by Google

1) **Das vierbasische Silbersalz, $4(AgO)JO_7$.**

Als ich versuchte, ob sich das gelbe Silbersalz, nachdem es über Schwefelsäure getrocknet war, in Ammoniak löse, fand eine auffällige Erscheinung statt. In dem Augenblicke, als das gelbe Salz mit Ammoniak in Berührung kam, ging dasselbe in ein schwarzes Pulver über. Das Bechergas erwärmte sich, was also ein Zeichen von ziemlich energischer Reaction war. Eine wahrnehmbare Lösung zu gleicher Zeit fand nicht statt.

Dieser schwarze Niederschlag ward abfiltrirt und ausgewaschen. Die Analysen, die zuerst von diesem Salze gemacht wurden, führten zu keinem Resultate. Als ich eine Probe des Salzes mit Natronlauge übergoss, fand eine Entwicklung von Ammoniak statt und ich vermuthete, dass sich ein Doppelsalz gebildet hätte. Jedoch versuchte ich zuerst, ob sich das Ammoniak nicht durch längeres Auswaschen wegbringen liesse. Als ich das Filtrat mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzte, um auf Ammoniak zu prüfen, erhielt ich einen gelben Niederschlag, der sich später als überjodsaures Quecksilberoxydul herausstellte. Ich wusch nun so lange aus, bis ein Tropfen salpetersauren Quecksilberoxyduls keine Trübung mehr hervorbrachte. Freies Ammoniak war also wohl gar nicht mehr vorhanden gewesen, sondern es hatte sich wohl überjodsaures Ammoniak gebildet, wie diess nach der Art der Entstehung und der Zusammensetzung dieses Salzes wohl zu erklären ist. Nach der Zusammensetzung desselben, die ich durch meine Analysen gefunden habe, scheint das Ammoniak dem zweibasischen Silbersalz die Hälfte der Ueberjodsäure zu entziehen. Es ist dieses neue Salz nämlich ein vierbasisches und seine Bildung erklärt sich in folgender Weise:

$$2[JO_7 2(AgO)3HO] + NH_4O = 4(AgO)JO_7 + NH_4O.JO_7 + aq.$$

Die Analyse geschah in der Weise, dass das Salz geglüht wurde und dadurch der Verlust an Sauerstoff und etwaiges Wasser bestimmt wurde. Es blieb eine grauweisse glänzende Masse zurück, die nicht geschmolzen war und am Tiegel nicht fest sass. Sie bestand aus Jodsilber und metallischem Silber. Es wurde das Jodsilber durch reines metal-

Digitized by Google

lisches Zink reducirt und in der vom Silber abfiltrirten Flüssigkeit wurde das Jod als Jodsilber bestimmt. Das zurückgebliebene Silber wurde in Salpetersäure gelöst, wobei eine klare Lösung entstehen musste und das Silber als Chlorsilber bestimmt. Ausserdem wurde in einem Versuche der Gesammtgehalt an Silber noch dadurch bestimmt, dass das Salz direct mit kalter Salzsäure behandelt wurde, wodurch man alles Silber in Chlorsilber verwandelt erhielt.

Zum Fällen des Jods als Jodsilber verwandte ich die salpetersaure Silberoxyd-Lösung, die mir die Analyse selbst gab. Der Verlust, der beim Glühen erhalten wurde, wurde als Sauerstoff angenommen, da kein Wasser vorgefunden war.

Die angewandte Substanz ist mit den laufenden Buchstaben des Alphabets A, B u. s. w. bezeichnet.

I.

A = 0,707 Grm.

O	= 0,096 =			13,58 p.C.
AgJ	= 0,216	J	=	19,96 „
		Ag	=	16,96 „
AgCl	= 0,473 = Ag		=	49,56 „
				100,06 p.C.

II.

B = 0,436 Grm.

O	= 0,059 =			13,55 p.C.
AgJ	= 0,167	J	=	20,70 „
		Ag	=	17,59 „
AgCl	= 0,279 = Ag		=	49,31 „
				101,15 p.C.

III.

C = 0,3205 Grm.

O	= 0,045 =			13,98 p.C.
AgJ	= 0,119	J	=	20,07 „
		Ag	=	17,06 „
AgCl	= 0,204 = Ag		=	48,05 „
				99,16 p.C.

IV.

D = 0,261 Grm.

O	= 0,1682 =			13,34 p.C.
AgJ	= 0,4609	J	=	19,76 „
		Ag	=	16,80 „
AgCl	= 0,8237 = Ag		=	49,34 „
				99,24 p.C.

Digitized by Google

V.

E = 0,583 Grm.

O	= 0,583	=		13,64 p.C.
AgJ	= 0,2063	J	=	19,11 „
		Ag	=	16,28 „
AgCl	= 0,3920	= Ag	=	50,80 „
				99,83 p.C.

VI.

F = 0,7011 Grm.

O	= 0,096	=		13,69 p.C.
AgJ	= 0,259	J	=	20,01 „
		Ag	=	17,00 „
AgCl	= 0,454	= Ag	=	48,98 „
				99,68 p.C.

Ausserdem machte ich noch einen 7. Versuch, bei dem ich den Silbergehalt im Ganzen bestimmte.

VII. 0,520 Grm. gaben mir 0,460 Grm. AgCl, die = 0,348 Grm. Ag sind oder = 66,92 p.C. Ag.

Wenn man die Formel $4(AgO)JO_7$ zu Grunde legt, so erhält man folgende Zahlen für die procentische Zusammensetzung

Ag	=	66,77
J	=	19,63
O	=	13,60
		100,00

Als Mittel aus meinen Versuchen ergiebt sich

Ag	=	66,29
J	=	19,93
O	=	13,63
		99,85

so dass man wohl annehmen kann, dass das fragliche Salz die angegebene Zusammensetzung hat. Auch die Analyse VII bestätigt diess.

Nehmen wir an, dass das Salz Wasser enthielte, so könnte es höchstens 1 Aequivalent enthalten, müsste also die Formel $3(AgO)JO_7.HO$ haben. Nehmen wir an, dass das Wasser übersehen wäre und berechnen nach dieser Formel die procentige Zusammensetzung, so stellen sich folgende Zahlenwerthe für die einzelnen Bestandtheile heraus:

Digitized by Google

Ag	=	65,85
J	=	19,36
O	=	13,41
HO	=	1,38
		100,00

Es müsste also beim Glühen des Salzes ein Verlust von 14,79 p.C. stattfinden. Wenn also auch die anderen Zahlen noch so möglichst mit den gefundenen übereinstimmen, so weicht diese Zahl doch zu sehr von den durch die Analysen gegebenen ab, als dass man diese Zusammensetzung als richtig annehmen könnte.

Wenn man die salpetersaure Lösung des zweibasischen Natronsalzes so lange mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, bis kein Niederschlag von überjodsaurem Silberoxyd entsteht; dann die über dem Niederschlag stehende klar gewordene Flüssigkeit vorsichtig abgiesst und nun Ammoniak zusetzt, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, der natürlich identisch ist mit dem, wenn man die salpetersaure Auflösung des gelben Salzes sogleich mit NH_3 ausfällt. Dieses braune Salz, das ich auch schon vorher erwähnt habe, hat dieselbe Zusammensetzung wie das eben angeführte. Folgende Analysen beweisen diese Behauptung, wobei ich bemerke, dass in den meisten Fällen nur der Verlust an Sauerstoff bestimmt wurde.

I.

A = 0,207 Grm.

O	= 0,029		=	14,01 p.C.
Ag	= 0,1035		=	50,00 „
AgJ	= 0,0727	Ag	=	16,16 „
		J	=	19,00 „
				99,17 p.C.

II—V.

B = 0,1675	O = 0,0225	=	13,40
C = 0,3425	O = 0,0464	=	13,58
D = 0,3595	O = 0,0478	=	13,30
E = 0,222	O = 0,030	=	13,53

Als Mittel des Sauerstoffs aus diesen 5 Analysen ergiebt sich die Zahl 13,56 p.C., so dass wir folgendes Resultat erhalten:

Digitized by Google

		Ber.	Gef.
Ag	=	66,77	66,16
J	=	19,63	19,00
O	=	13,60	13,56
		100,00	98,72

2) Das $^5/_2$ basische Silbersalz.

Ein zweites bis jetzt noch nicht bekanntes, diesem ersten äusserlich sehr ähnliches, aber in der Zusammensetzung verschiedenes Salz erhielt ich dadurch, dass ich das zweibasisch überjodsaure Natron direct mit salpetersaurer Silberoxyd-Lösung übergoss. Es zeigte sich sofort eine deutliche Einwirkung, indem sich ein Salz von brauner Farbe bildete, das beim Erwärmen fast schwarz wurde. Um sicher zu sein, dass alles Natronsalz zersetzt war, setzte ich soviel Silberlösung zu, dass nach dem Erwärmen in der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit ein Ueberschuss von Silber enthalten war. Ist die Zersetzung vollständig, so erscheint diese Flüssigkeit ganz klar.

Die Analysen, die von diesem Salze ausgeführt wurden, ergaben die Zusammensetzung

$$5(AgO).2(JO_7).$$

Die Analysen wurden in derselben Weise ausgeführt, wie beim vorigen Salze. Wenn das Salz im Porcellantiegel geglüht wurde, so schmolz es schon, bevor der Tiegel noch glühte, zu einer braunen Masse zusammen. Der Rückstand bestand auch aus Jodsilber und metallischem Silber. Dass dieses Salz schmilzt und einen dunkleren Rückstand hinterlässt, als das vorige, erklärt sich aus seiner Zusammensetzung:

der Rückstand des ersten Salzes besteht aus $JAg + 3Ag$,

„ „ „ zweiten „ „ „ $2JAg + 3Ag$.

Er enthält also noch ein Mal soviel Jodsilber. Und dieses Ueberwiegen des JAg erklärt die angegebenen Erscheinungen.

Die Bildung des Salzes kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden

$$2[2(NaO)3HO.JO_7] + 5(AgO.NO_5) = 5(AgO)2(JO_7) + 4(NaO.NO_5) + NO_5 + HO.$$

Es muss, wenn die Bildungsweise richtig ist, freie Salpetersäure in der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit

Digitized by Google

vorhanden sein. Ich fand diess insofern bestätigt, als die Flüssigkeit stark sauer reagirte.

Das Salz löst sich nicht in Ammoniak, wenigstens nur in sehr geringem Maasse. Ich glaubte nämlich diesem Salze durch Ammoniak vielleicht 1 At. Ueberjodsäure entziehen zu können, um so ein fünfbasisches Salz zu erhalten. Doch gelang es nicht. Durch Behandlung mit Salpetersäure wird dem Salze allmählich ein Atom Silberoxyd entzogen und es geht in das gelbe zweibasische Salz über:

$$5(AgO)2(JO_7) + NO_5 + HO = AgO.NO_5 + 2[2(AgO)JO_7.3HO].$$

Auch bei diesem Salze fand ich keinen Wassergehalt.

Die Analysen wurden wie beim vorigen Salz ausgeführt.

In den Analysen I, II und III habe ich die salpetersaure Silberoxyd-Lösung, wie sie mir die Analyse gab, zum Fällen des Jods als Jodsilber benutzt und den Rest des Silbers dann als AgCl bestimmt.

In den Analysen V, VI und VII habe ich nach der Trennung des Jods vom Silber jedes für sich bestimmt, so dass das gefundene Jodsilber mir das Jod und das Chlorsilber sämmtliches Silber ergab, das in dem Salze enthalten war.

In der Analyse IV wurde der Rückstand mit reinem kohlensauren Natron geschmolzen, übrigens aber wie in den Analysen V, VI, VII verfahren. Diese Analyse ergab kein günstiges Resultat.

I.

A = 0,676 Grm. Diese ergaben:

O	= 0,110 =			16,27 p.C.
AgJ	= 0,329	J	=	26,30 „
		Ag	=	22,37 „
AgCl	= 0,308 = Ag		=	34,47 „
				99,41 p.C.

II.

B = 0,511 Grm.

O	= 0,081 =			15,85 p.C.
AgJ	= 0,256	J	=	27,08 „
		Ag	=	22,94 „
AgCl	= 0,232 = Ag		=	33,94 „
				99,81 p.C.

Digitized by Google

III.

C = 1,709 Grm.

O	= 0,276 =			16,15 p.C.
AgJ	= 0,846	J	=	26,77 „
		Ag	=	22,76 „
AgCl	= 0,773 = Ag		=	33,88 „
				99,56 p.C.

IV.

D = 0,855 Grm.

O	= 0,139 =		16,37 p.C.
AgCl	= 0,642 = Ag	=	56,21 „
AgJ	= 0,412 = J	=	26,25 „
			98,83 p.C.

V.

E = 0,722 Grm.

O	= 0,116 =		16,26 p.C.
AgCl	= 0,548 = Ag	=	57,06 „
AgJ	= 0,342 = J	=	26,18 „
			99,50 p.C.

VI.

F = 0,597 Grm.

O	= 0,0965 =		16,16 p.C.
AgCl	= 0,443 = Ag	=	56,78 „
AgJ	= 0,161 = J	=	26,97 „
			99,91 p.C.

VII.

G = 0,901 Grm.

O	= 0,147 =		16,31 p.C.
AgCl	= 0,6928 = Ag	=	57,66 „
AgJ	= 0,583 = J	=	26,19 „
			100,16 p.C.

In den folgenden beiden Analysen bestimmte ich nur den Verlust beim Glühen.

VIII.

H = 0,8265 Grm.

O = 0,129 = 15,60 p.C.

IX.

H_1 = 0,827 Grm.

O = 0,13 = 15,72 p.C.

In 2 Versuchen wurde das Silber allein bestimmt durch Behandeln des Salzes mit kalter Salzsäure.

X.

H_2 = 0,755 Grm.

AgCl = 0,568 = Ag = 56,56 p.C.

XI.

H_3 = 1,013 Grm.

AgCl = 0,5776 = 57,02 p.C.

Digitized by Google

Wenn man aus den Versuchen I, II, III, V, VI und VII das Mittel nimmt und die so erhaltenen Zahlen mit den nach der Formel

$$5(AgO),2(JO_7)$$

berechneten vergleicht, so ergiebt sich folgendes Resultat:

		Ber.	Gef.
O	=	16,07	16,17
J	=	26,85	26,58
Ag	=	57,08	56,98
		100,00	99,73

Aus den beiden Versuchen X und XI erhält man

Ag = 56,79 p.C.

Nimmt man noch die Versuche VIII und IX zu den ersten 7 Versuchen hinzu und bestimmt aus ihnen den Mittelwerth von O, so erhält man

O = 16,04 p.C.

Jedenfalls zeigen diese Zahlen, dass man wohl mit einiger Sicherheit annehmen kann, dass das fragliche Salz die angegebene Zusammensetzung hat.

Wird die Säure als fünfbasisch betrachtet, so müsste das Salz die Zusammensetzung

$$5(AgO)2(JO_7)5HO$$

haben und folgende procentige Zusammensetzung:

Ag	=	54,49	
J	=	25,63	
O	=	15,34	19,88
HO	=	4,54	
		100,00	

Diese Zahlen stimmen zu wenig mit den gefundenen überein, besonders der Verlust an Sauerstoff und Wasser, der hiernach 19,88 p.C. betragen sollte, während ich ihn nach den Versuchen nur zu 16,04 p.C. im Durchschnitt gefunden habe.

D. Die Hyperjodate des Baryts, Kalks und Strontians.

1) Die Barytsalze.

Von den Barytsalzen sind 2 durch Rammelsberg dargestellt. Das eine, welches die Zusammensetzung $5(BaO)JO_7$ hat, erhielt er als Rückstand, wenn er jodsauren Baryt unter Luftabschluss glühte. Letzteres ist durchaus nöthig, weil sich

Digitized by Google

sonst kohlensaurer Baryt bildet. Soll durch Glühen des jodsauren Baryts das Salz $5(BaO)JO_7$ zurückbleiben, so müssen 5 Aeq. des jodsauren Salzes angewendet werden, um 1 Aeq. des überjodsauren zu erhalten, nach der Formel:

$$5[BaOJO_5] = 4J + 18O + 5(BaO)JO_7$$

100 Theile jodsaurer Baryt müssen 46,45 p.C. als Rückstand lassen. In 2 Versuchen, die ich anstellte, erhielt ich:

I. Angewandte Substanz = 1,2575 Grm. Rückstand = 0,587 Grm. = 46,68 p.C.

II. Angewandte Substanz = 1,4018 Grm. Rückstand = 0,6499 Grm. = 46,36 p.C.

Ferner hat Rammelsberg, indem er dieses Hyperjodat in Salpetersäure auflöste und mit Ammoniak absättigte, ein zweites Salz erhalten von der Zusammensetzung $5(BaO)2(JO_7)5HO$. Man erhält ein Salz von derselben Zusammensetzung, wenn man zu einer Auflösung des obigen zweibasischen Natronsalzes salpetersaure Baryt-Lösung zusetzt und dann mit NH_3 übersättigt.

Endlich hat Langlois ein drittes Salz dargestellt, indem er zu einer mit wenigen Tropfen Salpetersäure bewirkten Auflösung von zweibasisch überjodsaurem Natron Barytwasser zusetzte. Es wird ein Salz von einer dem Natronsalz entsprechenden Zusammensetzung erhalten, nämlich:

$$2(BaO)JO_7 3HO.$$

Ich habe mich insofern von der Richtigkeit dieser Angabe überzeugt, als ich das Salz durch Behandeln mit Schwefelsäure in schwefelsauren Baryt verwandelte und diesen bestimmte.

0,6850 Grm. gaben 0,438 Grm. $BaOSO_3$ = 63,97 p.C.

0,69 Grm. gaben 0,443 Grm. $BaOSO_3$ = 64,20 p.C.

0,7582 Grm. gaben 0,486 $BaOSO_3$ = 64,15 p.C.

Berechnet man nach der Formel, wie sie Langlois angiebt, die procentige Zusammensetzung, so erhält man:

$2BaO$	=	153	42,15 p.C.
JO_7	=	183	50,41 „
$3HO$	=	27	7,44 „
		363	100,00 p.C.

353 Theile des Salzes müssen also 233 $BaOSO_3$ geben, also 100 Theile 64,19 p.C.

Digitized by Google

Ich führe diess hier an, da in der Arbeit von Langlois einige Unrichtigkeiten in den Zahlen vorkommen. Er findet in 2 Versuchen 63,03 p.C. und 63,45 p.C. schwefelsauren Baryt und sagt, dass aus der angegebenen Formel sich die Zahl 62,55 p.C. berechnet. Ich erhielt nach meinen Versuchen stets mehr schwefelsauren Baryt, als Langlois angab und fand bei der Nachrechnung, dass die Zahl 62,55 in der That falsch war.

Langlois giebt ferner an, dass, wenn man dieses Salz im Platintiegel bis zur Rothgluth erhitzt, man als Rückstand das fünfbasische Salz von Rammelsberg erhält. Diess ist aber nur der Fall, wenn man bei Luftabschluss glüht, im anderen Falle wenigstens erhält man den Rückstand stets mit kohlensauren Baryt vermischt, die Umsetzung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$5[2BaO,3HO,JO_7] = 2[5(BaO)JO_7] + 3J + 21O + 15HO.$$

Es müssen demnach 100 Theile zweibasischen Salzes 62,31 p.C. fünfbasisches Salz geben.

0,695 Grm. gaben 0,432 Rückstand = 62,15 p.C.

0,84 Grm. gaben 0,521 Rückstand = 61,97 p.C.

0,936 Grm. gaben 0,5855 Rückstand = 62,54 p.C.

Beim letzten Versuche wurde der Rückstand in schwefelsauren Baryt verwandelt. Es wurden 0,5905 $BaOSO_3$ erhalten d. h. 103,33 p.C. Nach der Zusammensetzung des Salzes sollten es 103,04 p.C. sein.

Löst man die Salze in Salpetersäure auf und fällt nun den Baryt mittelst SO_3, so erhält man nicht so genaue Resultate.

2) Die Kalk- und Strontiansalze.

Dieselben 3 Salze, die wir beim Baryt erhalten haben, lassen sich auch bei den andern Erden Kalk und Strontian darstellen und zeigen dieselben kein abweichendes Verhalten von den Barytsalzen.

E. Ueberjodsaures Bleioxyd, $3(PbO)JO_7,2HO$.

In Betreff des Bleisalzes ist schon einiges bei der Darstellung der Ueberjodsäure angeführt.

Wenn man $2(NaO)3HOJO_7$ in einigen Tropfen Salpeter-

Digitized by Google

säure löst und diese Lösung mit salpetersaurem Bleioxyd fällt, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich sehr bald krystallinisch zu Boden setzt und schon in der Kälte etwas gelblich wird.

Beim Erwärmen wird er sogleich gelb. Derselbe wurde nach dem Fällen des Salzes über Schwefelsäure getrocknet. Wurde das Salz auf 130 und 140° erwärmt, so war am Gewicht keine Abnahme zu bemerken, wohl aber hatte es eine dunklere mehr röthliche Farbe angenommen. Es löste sich jetzt in Salpetersäure schwierig auf und wurde erst nach mehrmaligem Abdampfen mit SO_3 in schwefelsaures Bleioxyd übergeführt.

0,3797 Grm. gaben 0,32 $PbOSO_3$ = 84,28 p.C.

1,1645 Grm. gaben 0,984 $PbOSO_3$ = 84,52 p.C.

0,56 Grm. gaben 0,475 $PbOSO_3$ = 84,89 p.C.

Nach der oben angegebenen Formel sollten 84,70 p.C. erhalten werden.

F. Ueberjodsaures Kupferoxyd, $4(CuO)HOJO_7$.

Als eine Auflösung von zweibasisch überjodsaurem Natron mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt wurde, entstand kein Niederschlag. Nach dem Abdampfen zur Trockne fand sich neben dem blauen schwefelsauren Kupferoxyd ein zeisiggrünes Pulver, das zurückblieb, als das schwefelsaure Kupferoxyd mit Wasser aufgelöst war. Als man die Lösung des schwefelsauren Kupferoxydes direct mit dem trocknen Natronsalze in Berührung brachte und erwärmte, erfolgte eine vollständige Umsetzung. Es entstand ein krystallinisches grünes Salz. In der darüber stehenden Flüssigkeit war Kupfersalz im Ueberschuss. Die Analysen haben beide Salze als identisch erwiesen und zugleich gezeigt, dass sie auch mit dem von Langlois dargestellten Salze identisch sind, der eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einbasischem überjodsauren Natron fällte oder kohlensaures Kupferoxydhydrat mit einem geringen Ueberschuss an Ueberjodsäure behandelte. Es scheint also, als ob nur ein Kupfersalz existirte.

Das erste Salz ergab durch einfaches Glühen:

0,427 Grm. gaben 0,193 CuO = 45,20 p.C.

0,488 Grm. gaben 0,221 CuO = 45,29 p.C.

Digitized by Google

Von dem II. Salze gaben

0,8365 Grm. 0,3745 CuO = 44,77 p.C.

1,056 Grm. 0,479 CuO = 45,36 p.C.

Langlois fand in seinen Salzen 45,54 p.C. und berechnet man nach der obigen Formel den Gehalt an CuO, so sollte er 45,27 p.C. betragen. Nach diesen Analysen haben wohl alle Kupfersalze, auf wie verschiedene Weise sie auch entstanden sind, dieselbe Zusammensetzung.

G. Ueberjodsaures Quecksilberoxydul und überjodsaures Quecksilberoxyd, $5(Hg_2O)JO_7$ und $5(HgO)JO_7$.

Löst man zweibasisches überjodsaures Natron in einigen Tropfen Salpetersäure auf und setzt nun salpetersaures Quecksilberoxydul zu, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, der überjodsaures Quecksilberoxydul ist. Derselbe wurde abfiltrirt, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Erwärmt man ihn bis 100°, so wird er etwas dunkler, mehr röthlichgelb. Das Salz löst sich sehr leicht in Salzsäure, beim Erwärmen unter Entwicklung von Chlorjod, auch in Salpetersäure. In beiden Fällen geht das Oxydul in Oxyd über. Denn Ammoniak erzeugt in diesen Lösungen keinen schwarzen, sondern einen weissen Niederschlag. Die salpetersaure Lösung muss, damit alles Oxydul in Oxyd übergeführt werde, erst gekocht werden. Es entwickeln sich dann rothe Dämpfe von Untersalpetersäure. Auch diess war ein Beweis für mich, dass das dargestellte Salz ein Oxydsalz war. Direct mit Ammoniak behandelt verwandelt es sich in ein schwarzes Pulver. Leitet man in die salzsaure oder salpetersaure Lösung Schwefelwasserstoff, so fällt schwarzes Schwefelquecksilber nieder, ohne dass eine Ausscheidung von Jod erfolgte, wie es bei allen anderen überjodsauren Salzen der Fall ist. Es wurden die Analysen auch einfach so gemacht, dass das Quecksilber als Schwefelquecksilber bestimmt wurde, indem das Salz in kalter Salzsäure gelöst und durch Schwefelwasserstoff gefällt wurde oder es wurde nur in Wasser suspendirt und dann Schwefelwasserstoff hineingeleitet. Es wird auch in letzterem Falle zersetzt, nur bedeutend schwieriger. Jedoch war es nur so möglich, im Filtrat das Jod zu bestimmen. Nur muss

Digitized by Google

man, nachdem das Schwefelquecksilber abfiltrirt ist, das Filtrat mit Ammoniak übersättigen und abdampfen. Es ist daher am einfachsten, wenn man gleich Schwefelammonium anwendet.

Mit Zinnchlorür behandelt, erhält man grünes Quecksilberjodür. Das Salz wird also nicht zu metallischem Quecksilber reducirt.

Die Analysen haben folgende Resultate ergeben:

I. 0,6509 Grm. gaben 0,62 HgS = 95,25 p.C.
II. 0,788 Grm. gaben 0,7373 HgS = 93,54 p.C.
III. 0,8505 Grm. gaben 0,8107 HgS = 95,26 p.C.
IV. 0,619 Grm. gaben 0,591 HgS = 95,48 p.C.
V. 0,8095 Grm. gaben 0,7674 HgS = 94,80 p.C.
VI. 0,448 Grm. gaben 0,421 HgS = 94,87 p.C.
VII. 0,4155 Grm. gaben 0,3951 HgS = 95,09 p.C.
VIII. 0,4482 Grm. gaben 0,424 HgS = 94,60 p.C.

Legen wir für dieses Salz die Formel

$$5(Hg_2O)JO_7$$

zu Grunde, so hat dasselbe folgende procentige Zusammensetzung:

$5(Hg_2O)$	=	1040	85,03 p.C.
JO_7	=	183	14,97 „
		1223	100,00 p.C.

In 100 Theilen sind also 85,03 Hg_2O enthalten; diese entsprechen 94,85 p.C. HgS. Aus den angestellten 8 Versuchen ergiebt sich im Mittel 94,86 p.C.

Als Controlversuch machte ich folgenden: Bei Versuch VIII löste ich das Schwefelquecksilber in Königswasser auf und dampfte zur Trockne. Der Rückstand wurde in Salzsäure gelöst und durch Zinnchlorür reducirt und dann das metallische Quecksilber gewogen. 0,4482 Grm. HgS gaben 0,3495 Grm. Quecksilber, während sie 0,366 Grm. geben sollten.

Wir haben also hier ein Salz, in welchem 1 Aeq. Säure 5 Aeq. Basis bindet. Dieses Salz entsteht auch, wenn man salpetersaure Quecksilberoxydullösung mit dem trocknen Natronsalz in Berührung bringt. Es ist ebenso charakteristisch für die Ueberjodsäure, wie das Silbersalz und bietet

Digitized by Google

ein Unterscheidungsmerkmal derselben von der Jodsäure dar, welche durch Quecksilberoxydulnitrat weiss gefällt wird.

Ebenso charakteristisch und in seinem Verhalten noch merkwürdiger als das Oxydulsalz ist das überjodsaure Quecksilberoxyd. Es entsteht in derselben Weise, wie das Oxydulsalz, wenn man salpetersaures Quecksilberoxyd anwendet. Quecksilberchlorid bewirkt keine Fällung. Es ist von rother Farbe, löst sich leicht in Salzsäure, schwieriger in Salpetersäure und wird durch Ammoniak nicht verändert. Wenn man die salpetersaure Lösung stark mit Wasser verdünnt, so fällt dasselbe Salz zum grössten Theil wieder heraus. Ebenso wenn man die Salpetersäure durch Ammoniak absättigt. Setzt man Ammoniak im Ueberschuss zu, so löst sich der Niederschlag wieder auf. Fügt man also auf einmal zu viel Ammoniak hinzu, so fällt natürlich kein Salz heraus. Gegen Schwefelwasserstoff verhält es sich ebenso, wie das Oxydulsalz. Es wurden daher die Analysen in derselben Weise ausgeführt. Dieselben zeigten, dass auch die Zusammensetzung der des Oxydulsalzes analog ist, nämlich:

$$5(HgO)JO_7.$$

Die Analysen ergaben:

I. 0,8255 Grm. gaben 0,6548 HgS = 80,53 p.C.
II. 0,7205 Grm. gaben 0,568 HgS = 78,97 p.C.
III. 0,6235 Grm. gaben 0,4977 HgS = 79,82 p.C.
IV. 1,056 Grm. gaben 0,848 HgS = 80,34 p.C.
V. 0,4395 Grm. gaben 0,3518 HgS = 80,05 p.C.
VI. 0,568 Grm. HgS aus Versuch II gaben 0,465 Hg und sollten geben 0,470.

VIII. 0,912 Grm. wurden in Salpetersäure aufgelöst und dann Ammoniak zugesetzt, bis ein rothes krystallinisches Pulver niederfiel. Diess wurde auf einem bei 100° getrockneten Filter abfiltrirt und dann wieder bei 100° getrocknet und gewogen. Es waren 0,6235 Grm. Dieselben lieferten 0,4977 Grm. HgS = 79,82 p.C. Daraus folgt, dass das durch Ammoniak gefällte Salz wohl dieselbe Zusammensetzung hat, wie das obige. Berechnen wir die procentige Zusammensetzung nach der Formel $5(HgO)JO_7$, so erhalten wir:

Digitized by Google

$5HgO$	= 540	74,69 p.C.	dem entspricht 80,53 p.C. HgS
JO_7	= 183	25,31 „	
	723	100,00 p.C.	

Im Mittel aus den 5 ersten Versuchen erhalten wir 79,94 p.C. HgS.

Das Verhalten dieses Salzes gegen Ammoniak ist sehr bemerkenswerth und bietet eine Hauptstütze für die Ansicht dar, dass die Ueberjodsäure eine fünfbasische Säure ist.

H. Ueberjodsaures Kobaltoxydul.

Wenn man überjodsaures Natron mit einem Ueberschuss von schwefelsaurem Kobaltoxydul behandelt oder die Auflösung beider Salze bis zur Trockne dampft, so erhält man ein dunkelgelblichgrünes Pulver, das mit Salzsäure behandelt, Chlorentwicklung veranlasst und sich beim Erwärmen mit schön grüner Farbe löst. Es ist ein überjodsaures Salz. Erhitzt man es trocken, so wird es allmählich dunkler unter Entwicklung von Wasser und Sauerstoff. Bis 320° erhitzt, entwickelten sich noch keine Joddämpfe. Erst beim Glühen des Salzes im Porcellantiegel zeigten sich dieselben und es blieb als Rückstand ein schwarzes Pulver zurück, das nur Kobaltoxyduloxyd (Co_3O_4) sein konnte, da kein J zurückgeblieben war. Behandelte man den Rückstand mit Schwefelsäure, so löste er sich auf zu schwefelsaurem Kobaltoxydul. Es ist nöthig, den Rückstand lange und scharf unter Zutritt der Luft zu glühen, einmal um alles Jod fortzutreiben und dann, um sicher zu sein, dass man die richtige Oxydationsstufe des Kobalts hat. Der Analyse stellten sich insofern Schwierigkeiten entgegen, als es nicht möglich war, durch einfaches Glühen den Wassergehalt zu bestimmen, da der letzte Antheil desselben erst mit der beginnenden Zersetzung des Salzes wegging. Aus dem Rückstande liess sich allerdings der Gehalt an Kobaltoxydul berechnen, jedoch genügte das nicht, um eine Formel für dieses Salz aufzustellen. Ich versuchte daher zuerst folgende Methode: Das Salz löste sich nämlich in schwefliger Säure, indem wahrscheinlich dieselbe auf die Ueberjodsäure reducirend wirkte, wodurch sie zu Schwefelsäure oxydirt wurde und sich schwefelsaures Kobaltoxydul

Digitized by Google

bildete. Diese Auflösung ging schon in der Kälte vor sich und es musste nun, um die überschüssige schweflige Säure zu entfernen, gekocht werden. Es wurde dann die Schwefelsäure bestimmt und hieraus der Sauerstoff berechnet. In der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit konnte nun das Jod als Jodsilber bestimmt werden und schliesslich das Kobalt als schwefelsaures Kobaltoxydul. Die Analyse ergab kein annehmbares Resultat, was wohl daran lag, dass beim Kochen der Flüssigkeit etwas Jod als Jodwasserstoff entwichen war.

Diese Methode war also unbrauchbar und ich wandte daher folgende an: Die zu analysirende Substanz wurde in ein Platinschiffchen gebracht und in einer Glasröhre geglüht; vor und hinter derselben wurde reines metallisches Silberblech, spiralförmig gewunden, gelegt, um das Jod zu binden. Das Wasser wurde in einem vorgelegten Chlorcalciumrohr aufgefangen. Es wurden also in dieser Weise, da das Silber gewogen war, das Jod und das Wasser direct bestimmt und das Kobaltoxydul aus dem Rückstand berechnet; der Rest musste dann Sauerstoff sein. Ich habe in dieser Weise drei Analysen ausgeführt mit dem Salze, das ich durch Abdampfen der salpetersauren Lösung erhalten hatte. Ich zog diese Darstellungsweise vor, weil ich hier sicher war, dass sämmtliches überjodsaures Natron umgesetzt war, während diess bei der anderen Art der Darstellung nicht der Fall war; ausserdem liess sich in diesem Falle das Salz bedeutend besser auswaschen. Von diesen drei Analysen missglückte die erste, so dass ich also nur zwei zur Aufstellung der Formel benutzen konnte. Es ergiebt sich aus den gefundenen Resultaten mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende Formel:

$$2(JO_7)7(CoO) + 18HO$$

und zwar des über Schwefelsäure getrockneten Salzes.

I.

Angewandt wurden 0,2465 Grm. Dieselben verloren bei 100—105° getrocknet 0,028 Wasser = 9,48 p.C. Dann beim Glühen in der angegebenen Weise ergab sich:

Digitized by Google

J	= 0,08	32,45 p.C.
HO	= 0,026	10,55 „
Gesammtverlust beim Glühen	= 0,1575	63,94 „
Also Co_3O_4	=	36,06 „

36,06 p.C. Co_3O_4 geben nun 2,40 p.C. O und 33,66 p.C. CoO, so dass das Resultat folgendes ist:

Gef.			Berechnet nach obiger Formel	
CoO	= 33,66	7CoO	= 262,5	33,21 p.C.
J	= 32,45	2J	= 254	32,13 „
HO	= 20,03	18HO	= 162	20,49 „
O	= 13,86	14O	= 112	14,17 „
	100,00		790,5	100,00 p.C.

II.

Angewandt wurden 0,2585 Grm. Dieselben wurden sofort geglüht. Es wurde erhalten:

J	= 0,083	32,11 p.C.	
HO	= 0,0525	20,32 „	
Co_3O_4	= 0,0925	35,79 „	33,47 p.C. CoO 2,32 „ O
O	=	11,78 „	

Ferner habe ich noch mehrere Glühversuche angestellt, bei denen nur der Rückstand bestimmt wurde:

0,365 verloren beim Glühen 0,2315 = 63,42 p. C.

0,2420 verloren beim Glühen 0,1535 = 63,40 p.C.

0,1396 verloren beim Glühen 0,8860 = 63,30 p.C.

Wenn, wie ich annahm Co_3O_4 zurückbleibt, so geht die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich:

$$3[2JO_7 7CoO + 18HO] = 7(Co_3O_4) + 35O + 6J + 54HO.$$

3 Aeq. des Salzes liefern 7 Aeq. Co_3O_4 d. h. 36,45 p.C. verlieren also demnach 63,55 p.C.

Behandelt man das Salz mit Salpetersäure, so löst es sich allmählich auf, aber ziemlich schwer. Es entsteht eine rothe Lösung, die mit Ammoniak neutralisirt einen voluminösen röthlichen Niederschlag giebt, der sich im Ueberschuss von NH_3 löst. Es entzieht die Salpetersäure also dem Salze einen Theil der Basis. Diese Verhältnisse näher zu ergründen, mangelt es an Zeit; jedenfalls scheint es mehrere Kobaltsalze zu geben. Denn, auch wenn man statt des Natronsalzes das Barytsalz $2JO_7 5Ba 5HO$ anwendet, scheint ein anderes

Digitized by Google

Salz zu entstehen, das allerdings äusserlich wenig von dem dargestellten verschieden ist. Es ist also die Untersuchung der Kobaltsalze nicht als beendet anzusehen. — Ammoniak übt auf das Salz gar keinen Einfluss aus.

Wenn man statt des schwefelsauren Kobaltoxyduls, schwefelsaures Nickeloxydul anwendet, so erhält man ein schwarzes Pulver, das vielleicht analoge Zusammensetzung wie das Kobaltsalz hat.

Folgerungen hieraus für die Basicität der Ueberjodsäure.

Ehe wir aus den eben beschriebenen Salzen der Ueberjodsäure Schlüsse auf ihre Basicität ziehen, sei es gestattet, einige allgemeine Bemerkungen über die Basicität oder Sättigungscapacität einer Säure voranzuschicken.

Der Ausdruck „Sättigungscapacität" rührt von Berzelius her, wenigstens ist er es, der ihn zuerst genau definirt. Er verstand darunter die Sauerstoffmenge, die in derjenigen Menge Basis enthalten ist, durch welche 100 Theile der wasserfreien Säure in ein normales Salz verwandelt werden. In neuerer Zeit bedient man sich mehr des Ausdruckes „Basicität". Jedoch kommen beide Begriffe auf dasselbe hinaus und es wird daher keinen Anstoss erregen, wenn ich statt Sättigungscapacität mich des Ausdruckes Basicität bediene. Um die Basicität einer Säure zu bestimmen ist es nöthig, eine grössere Anzahl von Salzen derselben zu analysiren und deren Formel festzustellen. Dazu ist es nothwendig, eine bestimmte Ansicht über die Constitution von Salzen überhaupt zu haben.

In früherer Zeit war stets anerkannt worden, jedes als neutral oder normal zu betrachtende Salz enthalte auf 1 Aeq. Säure 1 Aeq. Basis. Die sauren Salze schrieb man dann als additionelle Verbindungen des neutralen Salzes mit dem Säurehydrat oder Anhydrid, so dass die durch die Formel dargestellte Menge des sauren Salzes doppelt so viel Säure, wie die durch die Formel ausgedrückte Menge des neutralen Salzes enthält.

Eine Ausnahme machte man nur bei der Phosphorsäure. Man fand bei ihr 3 Reihen von Salzen und man schrieb die sauren Salze sowohl, wie das neutrale mit gleichviel Säure,

Digitized by Google

weil die Formel nicht getheilt werden konnte, ohne dass Bruchtheile von Atomen entstanden wären. Für Berzelius war Untheilbarkeit der Formel der einzige Grund, eine Säure für mehrbasisch zu halten. Und so hielt er die Phosphorsäure für dreibasisch.

Liebig sprach bekanntlich zuerst in Folge von Untersuchung einer grossen Anzahl Salze organischer Säuren bestimmte Ansichten über die Constitution der Säuren und ihrer Salze aus, Ansichten die sich zur „Theorie der mehrbasischen Säuren" herausgebildet haben. Er fand, dass eine grosse Anzahl Säuren sich der Phosphorsäure analog verhielt, indem 1 Atom Säure 1, 2 oder 3 Atome Basis aufzunehmen im Stande sei. Er betrachtete alle solche Säuren, selbst wenn ihre Formeln getheilt werden konnten, als mehrbasisch und zwar zweibasisch, wenn sie mit ein und derselben Basis 2, als dreibasisch, wenn sie 3 verschiedene Salze zu bilden vermochten. Er hielt indess nicht die Bildung von sauren Salzen, als vielmehr die Bildung von Doppelsalzen für charakteristisch für die mehrbasische Natur einer Säure. Durch Gerhardt wurde der Begriff einer mehrbasischen Säure weiter ausgedehnt. Nach ihm ist eine jede Säure mehrbasisch, wenn sie saure Salze und Doppelsalze, gleichgültig, welcher Basis, zu bilden vermag; wenn sie also mehr als ein Atom durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthält. Er fügte ferner als weiteres Merkmal der zweibasischen Säure hinzu, dass sie 2 Aetherarten, eine saure und neutrale zu bilden, im Stande sei.

Wir können also sagen: Jede einbasische Säure enthält nur 1 Atom durch Metalle vertretbaren Wasserstoff oder ein Atom basisches durch Metalloxyde vertretbares Wasser; mehrbasische Säuren enthalten mehr als 1 Atom. Während die einbasischen Säuren nur eine Reihe von Salzen bilden, bilden die mehrbasischen Säuren mehrere Reihen von Salzen.

In der neuesten Zeit wird noch ein Unterschied zwischen Atomigkeit und Basicität einer Säure gemacht. Es kann z. B. eine Säure mehratomig und doch nur einbasisch sein d. h. sie kann mehrere Atome typischen H enthalten, von denen nur ein Theil leicht durch Metalle vertretbar ist, während durch organische Alkohol- oder Säureradicale auch die übrige

Digitized by Google

typischen H Atome leicht vertreten werden können. Die Milchsäure wird z. B. als zweiatomige einbasische Säure betrachtet. Ihre Formel wird dann

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_6H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$$

geschrieben.

Ebenso wird die Citronensäure als vieratomig aber dreibasisch betrachtet und hat darnach folgende Formel,

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_{12}H_4O_6 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_8$$

wodurch angedeutet wird, dass 3 Atome H leicht durch Metalle vertretbar sind, während das 4. Atom H auch durch Alkohol- oder Säureradicale leicht ersetzt werden kann.

Hierbei ist noch zu bemerken, dass es auch vorkommen kann, dass die Wasserstoffatome, welche bei gewöhnlichen Salzzersetzungen nicht durch Metall-, sondern durch Alkoholradicale vertreten werden, unter Umständen doch durch Metalle ersetzt werden. Ein solches Beispiel bietet die Zuckersäure dar. Sie kann als sechsatomig und zweibasisch aufgefasst werden, so dass das neutrale zuckersaure Kali folgende Formel hat

$$\left.\begin{matrix} H_4 \\ C_{12}H_4O_4 \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_{12}$$

Es giebt aber auch folgendes Bleisalz:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_4O_4 \\ Pb_6 \end{matrix}\right\} O_{12}$$

In demselben sind also alle 6 Atome H durch Metall vertreten.

Wenn wir nun die Ueberjodsäure und deren Salze betrachten, so finden wir unter denselben keine so vollständige Uebereinstimmung, dass man mit vollkommener Gewissheit die Frage über die Basicität der Säure entscheiden könnte. Die Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure spricht dafür, dass sie fünfbasisch ist. Denn sie enthält 5 Aeq. Wasser, die

Digitized by Google

erst über 100° sich zu verlieren anfangen und vollständig erst circa bei 200° fortgehen. Die Formel derselben wäre also:

$$JO_7 . 5HO \text{ oder } \left.\begin{matrix} JO_2 \\ 5H \end{matrix}\right\} O_{10}$$

die Constitution der meisten Salze, wie sie die Analyse ergeben hat, spricht auch für die fünfbasische Natur.

Ein wichtiges Argument gegen diese Ansicht bieten aber die Silbersalze dar. Wir kennen 5 Silbersalze, deren Formeln folgende sind:

1) $2(AgO)3HO . JO_7$ von gelber Farbe, in Rhomboëdern krystallisirend.
2) $2(AgO)1HO . JO_7$ entsteht aus dem ersten durch Erwärmen bis 100°. Aeusserlich schwarz, beim Zerreiben roth.
3) $AgO.JO_7$ von orangegelber Farbe.
4) $4AgO.JO_7$ } Salze, die ich neu dargestellt habe und deren
5) $5AgO.2JO_7$ } Beschreibung gegeben ist.

Keines von allen diesen Salzen entspricht der fünfbasischen Ueberjodsäure ausser dem ersten sogenannten „gelben" Salze. Dasselbe verliert aber schon bei 100° 2 Aeq. HO und geht in das „rothe Salz" über, welches einer dreibasischen Ueberjodsäure entspricht. Ganz anomal zusammengesetzt ist das orangefarbene Salz; ebenso wie das eine Kalisalz, das die Zusammensetzung $KO . JO_7$ hat. Das 4. Salz könnte man als einfachbasisches Salz betrachten, wenn man die Ueberjodsäure als dreibasisch ansieht. Das 5. Salz würde nur dann dem entsprechen, wenn wir annehmen, dass dasselbe ein Aequivalent HO enthält. Nehmen wir also an, dass die Formel dieses Salzes $5(AgO) . 2JO_7HO$ ist, so ist die procentige Zusammensetzung folgende

				Gefunden ist im Durchschnitt
5Ag	= 540	56,54 p.C.		56,98 p.C.
2J	= 254	26,60 „		26,58 „
19O	= 152	15,92 „	16,86 p.C.	O = 16,17 „
1HO	= 9	0,94 „		

Diese Zahlen weichen nicht zu sehr von einander ab bis auf den Verlust, den das Salz durch Glühen erlitt. Jedoch ist der Gehalt an Wasser sehr gering und nehme ich an, dass derselbe übersehen ist, so würde diese Formel des Salzes der dreibasischen Ueberjodsäure entsprechen.

Digitized by Google

Wir können also sagen: das gelbe Silbersalz spricht für die fünfbasische Natur, das orangefarbene für die einbasische und die 3 andern für die dreibasische Natur der Ueberjodsäure. Von der Annahme, dass die Ueberjodsäure einbasisch ist, können wir wohl unbedingt absehen; denn das Kalisalz: $KO.JO_7$, das ein wenig in Wasser löslich ist, reagirt deutlich sauer und geht unter Zusatz von Kali in ein Salz von der Zusammensetzung

$$2(KO)JO_7 3HO$$ über.

An dem Silbersalz von gleicher Zusammensetzung lässt sich diese Reaction allerdings nicht nachweisen, weil es in Wasser unlöslich ist, aber alle anderen Salze der Ueberjodsäure sprechen dafür, dass die Ueberjodsäure mehrbasisch ist. Es fragt sich nur, ob dreibasisch oder fünfbasisch. Ein sicheres Argument für die dreibasische Natur liefern nur die 3 angeführten Silbersalze, während alle anderen dargestellten Salze entschieden für die fünfbasische Natur der Säure sprechen. Wir haben nämlich folgende Reihen von Salzen:

$5RO.JO_7$ { Quecksilberoxydul- und -oxydsalz, Baryt-, Strontian-, Kalksalz.

$4RO.JO_7.HO$ Kupfer- und Zinksalz (von Langlois dargestellt).

$7RO.2JO_7.3HO + 15H$ Kobaltoxydulsalz.

$3RO.JO_7.2HO$ Bleisalz.

$5RO.2JO_7.5HO$ Baryt-, Kalk- und Strontiansalz.

$2RO.JO_7.3HO$ (Natron-, Kali-, Magnesia-, Baryt-, Kalk- und Strontiansalz.

$3RO.2JO_7.7HO$ (ein Zinksalz von Langlois dargestellt).

$1RO.JO_7.4HO$ Natron- und Ammoniaksalz.

$JO_7.5HO$ die Säure selbst.

Meine Ansicht ist nun, dass die Ueberjodsäure eine fünfbasische ist. Unterstützt wird dieselbe durch die Zusammensetzung und das Verhalten des überjodsauren Quecksilberoxydsalzes, von dem schon im III. Abschnitt gesprochen worden ist.

Wenn die Zusammensetzung dieses Salzes $5(HgO)JO_7$ ist, so lässt sich an und für sich nicht entscheiden, ob es das normale Salz der fünfbasischen Ueberjodsäure oder ob es das

Digitized by Google

zweifachbasische Salz der dreibasischen Säure ist. Im letzteren Falle wäre die rationelle Formel desselben

$$3(HgO).JO_7 + 2HgO$$

dann müsste sich aber beim Auflösen in Salpetersäure salpetersaures Quecksilberoxyd bilden und beim Neutralisiren mit Ammoniak müsste zuerst mindestens ein weisser Niederschlag entstehen und nicht, wie es der Fall ist, das Salz als solches herausfallen. In diesem Falle scheint es wohl klar zu sein, dass die Ueberjodsäure 5 Atome Basis zu binden vermag und dass ein Salz von solcher Zusammensetzung als normales zu betrachten ist. Man könnte nun hieraus schliessen, dass Salze von derselben Zusammensetzung, wie das überjodsaure Quecksilberoxydul oder die Salze der alkalischen Erden auch normale Salze sind, obgleich es sich aus ihrem Verhalten nicht so evident nachweisen lässt, wie beim Quecksilberoxydsalz. Jedoch lässt sich ihr abweichendes Verhalten leicht erklären.

Löst man das Salz $5BaO.JO_7$ in Salpetersäure auf und setzt jetzt Ammoniak zu, so fällt nicht ein Salz von derselben Zusammensetzung nieder, sondern ein anderes: $5(BaO)2JO_7 5HO$. Es wird also dem normalen Salze durch die Salpetersäure die Hälfte der Basis entzogen, während nebenbei das Salz $5BaO.2JO_7.5HO$ gelöst bleibt. Wenn jetzt die überschüssige Salpetersäure durch Ammoniak neutralisirt wird, so fällt letzteres nieder. Folgende Formeln mögen diese Umsetzung deutlich machen:

$$2(JO_7.5BaO) + x(NO_5HO) = 2JO_7.5BaO5HO + 5(BaONO_5) + y(NO_5HO).$$

Hier bleibt alles in Lösung.

$$2(JO_7)5(BaO)5HO + y(NO_5HO) + y(NH_4O) = 2JO_7 5BaO5HO + y[NO_5NH_4O].$$

fällt nieder bleibt in Lösung.

Auch das Quecksilberoxydulsalz zeigt ein anderes Verhalten. Wenn man es mit Salpetersäure kocht, so bleibt es nicht mehr Oxydulsalz, sondern es bildet sich, wie es schon bei der Beschreibung des Salzes angegeben ist, salpetersaures Quecksilberoxyd, so dass beim Zusatz von Ammoniak ein weisser Niederschlag entsteht, der nicht überjodsaures Quecksilberoxyd von einer anderen Zusammensetzung ist, wie man

Digitized by Google

sich leicht überzeugen kann, wenn man den Niederschlag mit Salzsäure behandelt, wobei keine Entwickelung von Chlor eintritt. Hat man nicht lange genug gekocht, so entsteht anfangs ein schwarzer Niederschlag. Jedoch lässt sich, wie ich auch schon zu Anfang dieses Abschnittes sagte, hieraus die Frage über die Basicität der Ueberjodsäure nicht mit voller Gewissheit entscheiden; denn die Constitution der Silbersalze ist vorläufig eine Thatsache, die sich mit der Annahme der fünfbasischen Natur der Säure nicht vereinigen lässt, oder wir müssten denn sagen, dass diese Salze nebst dem Kalisalze anomale sind.

Zuletzt will ich noch bemerken, dass es vielleicht möglich wäre, die Säure als fünfatomige, aber nur als dreibasische zu betrachten. Denn es hat diese hohe Basicität etwas auffälliges, da weder eine unorganische noch organische Säure bekannt ist, die fünfbasisch wäre. Andererseits ist der Unterschied zwischen Atomigkeit und Basicität bei keiner unorganischen Säure bis jetzt aufgestellt worden. Zu entscheiden wäre die Frage dadurch, wenn es gelänge, organische Alkohol- oder Säureradicale in die Ueberjodsäure einzuführen. Es ist fraglich, ob diess überhaupt möglich ist, da die Säure äusserst leicht durch organische Substanzen zerstört wird. Langlois hat zwar Salze der Säure mit Chinin und Cinchonin dargestellt, jedoch ist das etwas anderes. Es kommt darauf an, typische Wasserstoffatome durch Alkoholradicale zu ersetzen.

Aus der Entwicklung der Theorie der mehrbasischen Säuren haben wir gesehen, dass erst durch die genauere Untersuchung der Salze mit organischen Säuren, sich die Ansichten über die Basicität der Säuren befestigten und dass das Einführen organischer Radicale in unorganische Säuren, zu der Erkenntniss geführt hat, dass manche unorganische Säuren, die früher als einbasisch betrachtet wurden, zweibasisch sind z. B. die Schwefelsäure und Kohlensäure, falls wir letztere nicht als organische betrachten wollen.

Es scheint daher, dass wir erst dann mit Sicherheit Schlüsse über die wahre Basicität der Säure ziehen können,

Digitized by Google

wenn organische Alkohol- oder Säure-Radicale eingeführt und saure und neutrale Aether dargestellt sein werden.

In dieser Beziehung sind meine Versuche noch nicht zum Abschluss gediehen und muss ich bis dahin die Frage über die Basicität der Ueberjodsäure als eine offene betrachten.

XV.

Die Sättigungscapacität der Ueberjodsäure.

In Bezug auf diese Streitfrage, in welcher Langlois zuletzt die Fünfbasigkeit der Ueberjodsäure annahm, hat F. Wilh. Fernlunds (Oefvers. af Akad. Förh. **23**, 1866, No. 7 u. 8) noch einmal die Silbersalze jener Säure untersucht.

Er fällte aus schwach salpetersaurer Lösung des Natronsalzes das grünlich gelbe Silbersalz und wusch es mit salpetersaurem Wasser aus, löste das Salz in warmer verdünnter Salpetersäure und erhielt beim Erkalten strohgelbe rhomboëdrische Krystalle, beim Verdunsten aber in der Wärme orangefarbige Hexagonalprismen.

Das orangefarbige Salz gab bei 100° Nichts, bei + 125° C. 2,64 p.C. und bei + 140° weitere 3,44 p.C. Wasser ab, zusammen also 6,08 p.C. Diese entsprechen 2 Aeq. Es besteht also aus $(\dot{A}g\dot{H}_2)\dddot{J}$ und ist nicht wie Magnus und Ammermüller annehmen, wasserfrei.

Mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich, indem Ueberjodsäure frei wird und ein gelber Rückstand bleibt. Diess lässt sich so vorstellen:

$$2(\dot{A}g\dot{H}_2\dddot{J}) = \dot{A}g_2\dot{H}\dddot{J} + 2\dot{H} + \dot{H}\dddot{J}.$$

Das strohgelbe Salz wird bei 100° C. rothbraun und verliert 4,22 p.C. Wasser (= 2 Aeq.) und bei 125° weitere 2,36 p.C. (= 1 Aeq.), beim Glühen noch 16,03 p.C. (Sauerstoff). Demnach scheint das Salz 1 At. basisches und 2 At. Krystallwasser zu besitzen und aus $(\dot{A}g_2\dot{H})\dddot{J} + 3\dot{H}$ zu bestehen.

Mit warmem Wasser verwandelt sich das strohgelbe Salz in ein dunkelrothbraunes, wobei es 2 Aeq. Wasser abgiebt, wie schon Magnus und Ammermüller angeben. Kocht

Digitized by Google

man aber dasselbe längere Zeit mit Wasser, so zersetzt es sich in freie Säure und ein krystallinisches schwarzbraunes Salz. Dieses verliert bis 140° nichts an Gewicht, beim Glühen 15,38 p.C. Sauerstoff und hinterlässt geglüht Silber und Jodsilber. Nach Behandlung mit Chlorwasserstoff und Wasserstoffgas giebt es 60,93 p.C. Silber. Daraus ergiebt sich die Formel $\dot{Ag}_3\dddot{J}$. Dasselbe Salz bildet sich, wenn eine wässerige Lösung des überjodsauren Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wird.

Die Zusammensetzung der drei Silbersalze ist also

	$(\dot{Ag}\dot{H}_2)\dddot{J}$			$(\dot{Ag}_2\dot{H})\dddot{J}$			$\dot{Ag}_3\dddot{J}$		
	Ber.	Gef.		Ber.	Gef.		Ber.	Gef.	
Silber .	34,08	34,16	73,55	48,88	49,05	77,39	61,03	61,06	85
Jod . .	40,04	—		28,72	—		23,90	—	
Sauerstoff	20,20	—	26,45	16,29	—	22,61	15,07	15,00	
Wasser .	5,68	6,08		6,11	6,58				

Wenn eine wässerige Lösung reinen überjodsauren Alkalis mit Silbersalz gefällt wird, so reagirt die überstehende Flüssigkeit in der Regel sauer, bisweilen aber auch neutral, es scheinen daher wirklich dreibasige überjodsaure Alkalien bisweilen vorzukommen, obwohl noch keins untersucht ist.

XVI.

Ueber die Zusammensetzung des Ilmenorutils.

Von

R. Hermann.

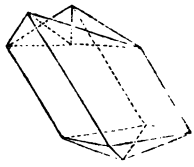
Die Gesteine des Ilmengebirges bestehen in der Nähe von Miask hauptsächlich aus Granit und Miascit. Letzteres Gestein wird häufig durchsetzt von secundären Granitgängen, die viele schöne und interessante Mineralien enthalten, namentlich: Topas, Phenakit, Beryll, Chiolith u. s. w.

Auf einem dieser Granitgänge fand mein verehrter Freund Herr Akademiker von Kokscharoff im Jahr 1856 kleine schwarze Krystalle von metallischem Ansehen, von denen er vermuthete, dass sie ein neues Mineral sein dürften. Herr

Digitized by Google

von Kokscharoff schickte mir daher eine kleine Probe dieser Krystalle zu näherer Untersuchung.

Dabei fand ich, dass die Krystalle tetragonale Oktaëder bilden mit den Winkeln der Krystalle des Rutils. Manche dieser Oktaëder waren sehr unregelmässig ausgebildet, indem sie in der Richtung einer der Nebenaxen stark verlängert waren, wodurch die Krystalle ein monoklinoëdrisches Ansehen erhielten. Andere Krystalle bestanden aus Zwillingen mit der Zwillingsebene einer Fläche von $P\infty$. Herr v. Kokscharoff hat einen solchen Zwilling abgebildet, wovon beistehende Copie.



Ilmenorutil.

Einige Versuche, die ich damals in Betreff der Zusammensetzung dieses Minerals anstellte, ergaben, dass es vorzugsweise aus Titansäure mit einer Beimengung von 10,7 p.C. Eisenoxyd bestand. Leider konnte ich damals wegen Mangel an hinreichendem Material keine ausführliche Analyse des Minerals anstellen, was ich um so mehr bedauerte, als das ungewöhnlich hohe spec. Gew. dieses Rutils eine Beimengung eines anderen, sehr schweren Körpers vermuthen liess.

Das spec. Gew. dieses Rutils betrug nämlich 4,92; von Kokscharoff fand dasselbe zu 5,074 und Romanowsky zu 5,133. Da das spec. Gew. des gemeinen Rutils zwischen den Zahlen 4,2 und 4,3 schwankt, so bezeichnete von Kokscharoff den schweren ilmenischen Rutil mit dem Namen Ilmenorutil, um damit anzudeuten, dass dieses Mineral in seinen Eigenschaften nicht vollständig mit dem gemeinen Rutil übereinstimmt.

Ich habe gegenwärtig den Ilmenorutil einer neuen Untersuchung unterworfen. Leider war aber die Menge dieses seltenen Minerals wieder nicht ausreichend, um den Oxydationsgrad des Eisens zu bestimmen und um die aufgefundenen tantalähnlichen Säuren quantitativ scheiden zu können. Doch dürften die erhaltenen Resultate ein hinreichend klares Bild der chemischen Constitution des Ilmenorutils geben. Die Analyse wurde wie folgt ausgeführt:

Durch Erhitzen verlor das Mineral 0,30 p.C. Wasser. Das

Digitized by Google

geglühte Mineral wurde wiederholt, bis zu seiner vollständigen Zersetzung mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen. Dabei blieb ein weisses Pulver ungelöst, welches aus einem Gemenge von Kieselsäure und tantalähnlichen Säuren bestand. Man schmolz dasselbe wieder mit saurem schwefelsauren Kali unter Zusatz von Fluornatrium. Dabei verflüchtigte sich 1,37 p.C. Kieselsäure. Ungelöst blieben jetzt 19,64 p.C. stark geglühte tantalähnliche Säuren.

Das spec. Gew. derselben betrug 6,1. Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat lösten sie sich auf. Diese Lösung gab mit Gallusgerbsäure und Salzsäure, so wie mit Kaliumeisencyanür und Salzsäure Niederschläge, deren Farbe aus gelb und braun gemischt war. Beim Kochen des frisch gefällten Hydrats dieser tantalähnlichen Säure mit starker Salzsäure und Zinn entstand eine *braune* Lösung.

Aus diesen Versuchen folgt, dass die tantalähnlichen Säuren des Ilmenorutils aus einem Gemenge von Tantalsäure und Ilmensäure bestanden und dass sie keine Niobsäure enthielten. Denn der Gehalt an Tantalsäure folgt aus dem hohen spec. Gew. dieser Säuren und der Gehalt an Ilmensäure aus der rein *braunen* Farbe der Lösung, die sich beim Kochen des Hydrats mit Salzsäure und Zinn bildete. Hätte die Säure Niobsäure enthalten, so würde sich dabei der ungelöste Theil der Säure blau gefärbt haben, was nicht bemerkt wurde.

Durch die von der Kieselsäure und den tantalähnlichen Säuren abfiltrirte Flüssigkeit wurde Schwefelwasserstoff geleitet. Es entstand dabei ein geringer Niederschlag von Schwefelzinn, welcher nach dem Glühen 0,89 p.C. Zinnoxyd hinterliess.

In der von dem Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit brachte Ammoniak einen starken von Schwefeleisen schwarz gefärbten Niederschlag hervor.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit gab jetzt weder mit oxalsaurem Ammoniak, noch mit phosphorsaurem Ammoniak die geringste Spur von Niederschlägen; der Ilmenorutil enthielt daher weder Kalk noch Magnesia.

Der Ammoniakniederschlag wurde noch nass vom Filter genommen, in möglichst wenig Salzsäure gelöst, die Lösung

Digitized by Google

stark mit Wasser verdünnt und mit überschüssigem unterschwefligsauren Natron gekocht. Dadurch wurde unterschwefligsaure Titansäure gefällt.

Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Ammoniak einen Niederschlag von Eisenoxyd, der geglüht ein Aequivalent von 10,18 p.C. Eisenoxydoxydul ($\dot{F}e\ddot{F}e$) hinterliess. In der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit brachte Schwefelammonium einen geringen weissen Niederschlag von Schwefelmangan hervor, der geglüht ein Aequivalent von 0,77 p.C, Manganoxydul hinterliess.

Das Eisenoxyd löste sich beim Erwärmen mit Salzsäure leicht auf. Die möglichst neutrale Lösung gab mit kleesaurem Ammoniak nicht den geringsten Niederschlag, wodurch die Abwesenheit der Oxyde der Cergruppe und der Yttererde nachgewiesen war.

Die unterschwefligsaure Titansäure wurde mit Schwefelsäure eingedampft und dadurch der Schwefel abgeschieden. Die filtrirte Lösung wurde durch Ammoniak gefällt und das Hydrat in möglichst wenig Salzsäure gelöst. Diese Lösung gab nach Zusatz von kleesaurem Ammoniak anfänglich einen Niederschlag, der sich aber nach Zusatz von noch mehr kleesaurem Ammoniak vollständig löste, wodurch die Abwesenheit von Thonerde erwiesen wurde. Die Lösung des kleesauren Titansäure-Ammoniaks wurde in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak gegossen. Dabei schied sich nach längerem Stehen Titansäurehydrat als durchscheinender Niederschlag ab. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde gekocht. Dabei erhielt man noch eine geringe Menge gelöst gebliebener Titansäure. Dieselbe enthielt aber keine Spur Zirkonerde, denn nach dem Lösen derselben in Salzsäure und Verdunsten blieb ein gelbes Extract, das keine Spur von Krystallen von salzsaurer Zirkonerde bildete.

Die aus dem Ilmenorutil abgeschiedene Titansäure hatte ein spec. Gew. von 4,375. Sie gab mit Phosphorsalz vor dem Löthrohre in der inneren Flamme ein violettes Glas. Ihre Lösung in Salzsäure gab mit Kaliumeisencyanür einen braunen und mit Gallusgerbsäure einen ziegelrothen Niederschlag.

Digitized by Google

Als Resultat vorstehender Analyse des Ilmenorutils wurde also erhalten:

Titansäure	66,90
Tantalsäure / Ilmensäure	19,64
Zinnoxyd	0,89
Kieselsäure	1,37
Eisenoxyd / Eisenoxydul	10,18
Manganoxydul . . .	0,77
Glühverlust	0,30
	100,05

Es fragt sich jetzt: wie lässt sich vorstehende Mischung des Ilmenorutils mit seiner Rutilform vereinigen? Der grosse Gehalt unseres Minerals an Säuren der Tantalgruppe und an Eisenoxydul deutet auf eine Beimengung von 25 p.C. Tantalit. Eine so bedeutende Beimengung eines fremdartigen Körpers kann aber wegen der scharfen Ausbildung der Krystalle des Ilmenorutils und wegen seiner homogenen Beschaffenheit nicht als eine mechanische betrachtet werden. An eine isomorphe Vertretung von Titansäure durch Tantalsäure kann auch nicht gedacht werden, weil beide Säuren eine verschiedene stöchiometrische Constitution besitzen. Nur die Heteromerie giebt Antwort auf diese Frage. Die Grundlehre der Heteromerie aber ist: Körper von verschiedener stöchiometrischer Constitution können ganz gleiche Form haben. Besitzen nun die Moleküle solcher Körper von verschiedener stöchiometrischer Constitution und gleicher Form Adhäsion, so können sie ganz regelmässig ausgebildete Krystalle bilden, die aber den chemischen Charakter von Gemengen verschiedenartig zusammengesetzter Substanzen tragen werden.

Wir hätten also zu untersuchen: giebt es ein tantalähnliches Mineral von der Form des Rutils? In der That hat v. Nordenskjöld jun. (dies. Journ. 95, 119) ein solches Mineral nachgewiesen, dass er Tapiolit nannte.

Die Krystalle dieses Minerals hatten genau die Form und die Winkel des Rutils. Als Bestandtheile wurden gefunden:

Digitized by Google

		Sauerstoff	Proportion
Tantalsäure . . .	83,06	15,67	4,477
Zinnsäure . . .	1,07	0,23	—
Eisenoxydul . .	15,78	3,50	1
	99,91		

Die Sauerstoff-Proportion des Tapiolits ist also genau die, welche ich für den Tantalit annehme, nämlich = 1 : 4,50 und nicht = 1 : 4,00 oder 1 : 5,00, wie sie von anderen Chemikern gedeutet wird. Die Formel des Tapiolits ist also: $\dot{Fe}_2\ddot{T}a_3$. Da nun der Tapiolit die Form des Rutils hat, so kann er auch mit Rutil zusammenkrystallisiren und dadurch entstand der Ilmenorutil. Unser Mineral ist daher eine Heteromerie von Tapiolit und Rutil und erhält demnach die Formel:

$$\dot{Fe}_2(\ddot{T}a\ddot{H})_3 + n\ddot{T}i.$$

Ausser Tapiolit giebt es auch noch andere Mineralien, deren Krystalle genau die Form des Rutils haben. Diese Mineralien sind:

$$\text{Zirkon} = \dot{Zr}_2\ddot{S}i,$$
$$\text{Malakon} = \dot{Zr}_2\ddot{S}i + n\dot{H},$$
$$\text{Orangit} = \dot{Th}_2\ddot{S}i + n\dot{H},$$
$$\text{Thorit} = \dot{Th}_2\ddot{S}i.$$

Alle diese Mineralien würden daher ebenfalls mit Rutil zusammenkrystallisiren können. In der That ist auch bereits eine solche Heteromerie von Malakon und Rutil bekannt. Ein Mineral dieser Zusammensetzung ist nämlich der Oerstedtit, welcher sich in sehr scharfen und glänzenden Krystallen in der Nähe von Arendal findet:

Nach Forchhammer besteht der Oerstedtit aus:

Kieselsäure	19,71
Zirkonerde } Titansäure }	68,96
Kalk	2,61
Magnesia	2,05
Eisenoxyd	1,13
Wasser	5,54
	100,00

Die Formel des Oerstedtits wäre demnach:

$$(\dot{Zr}_2\ddot{S}i + n\dot{H}) + n\ddot{T}i.$$

Digitized by Google

XVII.

Ueber die Aequivalente von Kobalt und Nickel.

Von

Dr. Erwin v. Sommaruga.

(Sitzungsber. d. kais. kön. Akad. zu Wien. Juni 1866.)

Zu den interessanteren Fragen auf dem Gebiete der theoretischen Chemie dürfte wohl auch die gehören: können zwei Grundstoffe dasselbe Aequivalent besitzen oder nicht? Es sind für und wider schon mancherlei Gründe speculativer Natur sowohl, als auch die Resultate vielfacher Versuche angeführt worden, ohne dass es scheint, man hätte sich völlig über diese Frage geeinigt. So viel ich aus Tafeln der Aequivalente, wie sie in den verschiedenen Handbüchern der Chemie enthalten sind, ersehen konnte, galten vielfach oder gelten auch noch zum Theil als gleich die Aequivalente von Cer und Lanthan = 46, die von Nickel und Kobalt = 29,5, die von Ruthenium und Rhodium = 52 und die von Platin und Iridium = 99. Mit Ausnahme von Nickel und Kobalt fällt es bei diesen Elementen sehr schwer eine dem Zwecke entsprechende Verbindung in so reinem Zustande darzustellen, dass eine Bestimmung des Aequivalentes völlig entscheidend sein könnte; für die beiden erstgenannten Metalle aber stehen so vollständige Trennungsmethoden zu Gebote, dass sich die eingangs gestellte Frage wird entscheiden lassen. Ist für ein Paar der angeführten Elemente die Verschiedenheit der Aequivalente constatirt, so wird sie sich principiell auch für die anderen folgern lassen.

Eben die geringe Uebereinstimmung*) in den Angaben, die auf die Aequivalente von Nickel und Kobalt Bezug haben, veranlassten mich, Versuche in dieser Richtung anzustellen, deren Resultate ich in Folgendem darlegen will.

Bevor ich zur Beschreibung meiner eigenen Versuche

*) Die Zahl 29,5 für Kobalt und Nickel findet sich beispielsweise in den Jahresberichten von Will und Kopp, in Fresenius' quantitativer Analyse u. s. w., während die R. Schneider'schen Zahlen 29 für Nickel und 30 für Kobalt von Otto und Strecker in ihren Lehrbüchern adoptirt sind.

Digitized by Google

schreite, scheint es mir am Platze, sämmtliche bis jetzt vorgenommene bezügliche Versuche zusammenzustellen, indem diess geeignet sein dürfte, manchen Bestimmungen die richtige Würdigung zu Theil werden zu lassen.

Der erste, der sich mit den Aequivalenten der beiden Metalle, Kobalt und Nickel, beschäftigte, war Rothoff. Er führte Kobaltoxyd (unser jetziges Oxydul CoO) in Chlorür CoCl über und bestimmte darin das Chlor mit salpetersaurem Silberoxyd*). Berzelius berechnete aus den gefundenen Zahlen im Jahre 1818 das Aequivalent des Kobalts zu 732,61, indem er für das Oxyd die Formel CoO_2 annahm. Nach den jetzt giltigen Aequivalenten für Silber Ag = 108 und Chlor Cl = 35,5, sodann unter Zugrundelegung der Formel des Oxyduls CoO erhält man die Zahl 29,47. In gleicher Weise wurde von Rothoff für Nickel verfahren. Berzelius berechnete die Zahl 733,8**); unter den für Kobalt gemachten Bedingungen erhält man die Zahl 29,53 als Aequivalent für Nickel. Rothoff hat nur je einen Versuch gemacht, daher es immerhin merkwürdig ist, wie nahe er den richtigen Zahlen gekommen ist. Freilich ergab sich nach diesen Bestimmungen das Aequivalent des Nickels grösser als das des Kobalt.

Erdmann und Marchand führten Versuche für Nickel allein aus; sie reducirten Nickeloxydul im Wasserstoffstrom und erhielten so 29,1—29,3 als Aequivalent des Nickels, von welchen Zahlen sie die erste für die richtigere erklärten***).

Deville erhielt gelegentlich der Reindarstellung des Nickelmetalles dieselbe Zahl, wie Berzelius†).

Der nächste Chemiker, der sich wieder mit den Aequivalenten beider Metalle beschäftigte, war R. Schneider. Er bestimmte 1857 in neutralem oxalsauren Kobaltoxydul und und Nickeloxydul, deren Reindarstellung er bei dieser Gelegenheit sehr genau angiebt, das Verhältniss von Kohlenstoff und Metall. Indem beide Bestimmungen in Proben von gleicher Trockenheit gemacht wurden, kam der Wassergehalt des

*) Pogg. Ann. 8, 185.
**) Schweig. Journ. 22, 329.
***) Dies. Journ. 55, 193.
†) Ann. chim. et phys. 46, 182.

Digitized by Google

Salzes nicht in Betracht. R. Schneider erhielt aus mehreren Versuchen die Zahlen 30 für Kobalt und 29 für Nickel. Diese Zahlen fanden, wie schon bemerkt, theilweise Aufnahme in Lehr- und Handbüchern.

Bei einer Aufzählung von Aequivalentbestimmungen für verschiedene Körper, darunter auch der Versuche R. Schneider's, bemerkt Gibbs in einer Note, dass sich ihm aus den Analysen von Ammoniakkobaltsalzen die Zahl 29,5 für Kobalt ergeben, ohne jedoch anzugeben, welche Verbindungen zu diesen Versuchen gedient hatten*).

Dumas analysirte die Chlorüre von Kobalt und Nickel CoCl und NiCl und erhielt durch je fünf Versuche für Kobalt die Zahlen 29,50—29,59, für Nickel 29,49—29,53**), wonach die beiden Aequivalente gleich zu sein schienen.

Marignac, der sich ebenfalls mit diesem Gegenstande beschäftigte, zweifelte die Richtigkeit der von R. Schneider angegebenen Zahlen an, und ermittelte für Kobalt aus der Analyse des schwefelsauren Salzes (CoO, SO_3) die Zahlen 29,36—29,42, aus der des Chlorürs (CoCl) 29,42—29,51, für Nickel fand er aus der Analyse des schwefelsauren Salzes 29,32—29,38***).

In Folge der Einwendungen Marignac's bestimmte R. Schneider nochmals das Aequivalent von Nickel in der früher von ihm befolgten Weise und erhielt in drei Versuchen wieder die Zahl 29†).

Die letzten mir bekannten Aequivalentbestimmungen führte W. J. Russel aus. Er glühte die Oxyde von Kobalt und Nickel, wodurch er die Oxydule erhielt, die er dann im Strome Wasserstoffgas reducirte. Er erhielt Kobalt = 29,37,

---

*) Sill. Amer. Journ. **25**, 438, es heisst daselbst nur: Vary numerous and carefully made analyses of salts of ammonia-cobalt bases, executed in my laboratory, indicate 29,5 as the true equivalent of cobalt, and to say the least render a reinvestigation of the subject very desirable.

) Ann. chim. et phys. **55, 129.

***) Arch. phil. nat. **1**, 373.

†) Pogg. Ann. **107**, 605—630.

Digitized by Google

Nickel 29,369; somit zwar gleiche Aequivalente, aber dieselben niedriger als man sie bis dahin angenommen hatte *).

Zu dieser letzten Bestimmung muss ich bemerken, dass der Beweis, den Russel für die constante Zusammensetzung seines durch Glühen erhaltenen Kobaltoxyduls darin findet, dass er 93,17—93,19 p.C. Oxydul vom angewandten Oxyd erhielt, mir nicht stichhaltig erscheint. 100 Theile Kobaltoxyd geben 90,45 p.C. Kobaltoxydul und 93,65 Theile Kobaltoxydoxydul von der Formel $Co_6O_7 = 4CoO, Co_2O_3$. Es dürfte, da Russel's Zahl sich der letztern sehr nähert, doch etwas Oxyd seinem Oxydule beigemengt gewesen sein, wesswegen er auch dann das Aequivalent zu niedrig fand.

Fasst man der Uebersicht wegen sämmtliche, von den verschiedenen Chemikern gefundenen Zahlen in einer kleinen Tabelle zusammen, so gestaltet sich diese folgendermassen. Es fanden für

Kobalt.		*Nickel.*	
Schneider .	30,015	Schneider .	29,025
Dumas	29,55 (Mittel)	Erdmann . .	29,10
Gibbs	29,50	Marignac . .	29,35 (Mittel)
Rothoff . . .	29,47	Russel. . . .	29,369
Marignac . .	29,43 (Mittel)	Dumas	29,51 (Mittel)
Russel	29,37	Rothoff . . .	29,53

Wie man sieht, kann es sich bei einer Bestimmung der beiden Aequivalente nur um eine genauere Fixirung der Decimalstellen handeln, denn über die ganzen Zahlen herrscht nicht der geringste Zweifel; nicht jede Verbindung dürfte gleich geeignet sein, dieses Ziel erreichen zu lassen. Wie ich bei jedem der beiden Elemente anführen werde, habe ich mich bemüht, dieses Ziel möglichst im Auge zu behalten, und habe auch demgemäss die Art und Weise, wie ich meine Bestimmungen ausführte, eingerichtet.

I. Kobalt.

Zur Bestimmung des Aequivalentes des Kobalts bediente ich mich des Purpureokobaltchlorid Gibbs' und Genth's,

*) Journ. of the chem. soc. 2. Ser. Vol. I, p. 51.

Digitized by Google

Roseokobaltchlorid Frémy's, dem die Formel $5NH_3\overset{\frown}{Co_2}Cl_3$ zukommt, und das nach Braun sich betrachten lässt als Kobaltipentaminchlorid $\left.\begin{matrix}\overset{\frown}{Co_2}A_5\\ Cl_3\end{matrix}\right\}$ *). Es wurde in einem Strome Wasserstoff zu Metall reducirt und dieses als solches gewogen.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfuhr ich auf die gewöhnliche Weise. Es wurde sehr reines kohlensaures Kobaltoxydul in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak stark übersättigt und einige Zeit an der Luft stehen gelassen. Durch Versetzen mit Salzsäure und Kochen der Flüssigkeit erhielt ich den bekannten rothen Niederschlag, dem die oben angeführte Formel entspricht. Er war feucht schön purpurroth, trocken etwas lichter gefärbt. Zu seiner Reinigung wusch ich ihn auf einem Filter erst mit durch Salzsäure schwach sauer gemachtem Wasser, sodann anhaltend mit reinem Wasser; er wurde sodann mehrere Stunden bei 110° C. getrocknet, bei welcher Temperatur er wasserfrei ist, ohne sich jedoch im geringsten zu zersetzen. Er wurde in einer trockenen Flasche aufbewahrt, erwies sich bei einer Untersuchung als rein von Verbindungen anderer Metalle und zeigte sich fast nicht hygroskopisch. Diese Verbindung, die gerade zu Aequivalentbestimmungen bereits schon angewandt worden war (Gibbs), scheint mir in der That sehr geeignet hierzu. Da sie aus starksaurer Lösung fällt, kann sie durch andere Metalle, für welche ähnliche Verbindungen nicht existiren, auch nicht verunreinigt sein; was mechanisch vom Niederschlage etwa könnte mitgerissen werden, lässt sich durch Waschen leicht entfernen. Ein wesentlicher Vorzug liegt auch noch darin, dass die Gewichtsdifferenz zwischen dem Purpureokobaltchlorid und dem daraus reducirten Metall eine sehr bedeutende ist, wesshalb die kleinen Fehler, die den Wägungen etwa anhaften können, verschwindend werden.

Zur Reduction des Kobaltipentaminchlorid bediente ich mich mehrerer Kugelröhrchen von schwer schmelzbarem Glase. Eine entsprechende, nicht zu grosse Meoge der Substanz, die

*) A. a. O., neuerdings Ann. d. Chem. u. Pharm. 188, 109.

Digitized by Google

der Vorsicht wegen noch in der Kugelröhre circa zwei Stunden bei 100—110° C. getrocknet und dann erst gewogen worden war, wurde zuerst für sich erhitzt, um die bei der Zersetzung des Purpureokobaltchlorids entstehenden Körper zu entfernen; es sind diess bekanntlich Ammoniak, Chlorammonium und Wasser. Das Erhitzen muss anfangs ziemlich vorsichtig geschehen, denn sonst erleidet man leicht einen Verlust dadurch, dass von den fortgehenden Dämpfen kleine Theilchen der Verbindung selbst mitgerissen werden. Es hinterbleibt je nach der Stärke des Erhitzens eine blaue oder rothe Masse, in der man kleine Krystalle wahrnimmt, und die Kobaltchlorür ist. Bei stärkerem Erhitzen erhält man wasserfreies blaues Chlorür, bei schwächerem wasserhaltiges rothes; ersteres ist stark hygroskopisch und geht leicht in letzteres über. Liess ich eine Kugelröhre mit blauem Chlorür nur über Nacht trocken liegen, so war bis zum nächsten Morgen die ganze Masse oder wenigstens ein Theil derselben in die wasserhaltige rothe Verbindung übergegangen. Ich überzeugte mich, dass in Folge der grossen Begierde Feuchtigkeit anzuziehen, das Kobaltchlorür sich nicht besonders zu Aequivalentbestimmungen empfehlen kann, daher die auf die Analyse dieses Salzes basirten Zahlen mit einiger Reserve zu nehmen sein dürften.

Sobald aus der geschmolzenen Masse von Kobaltchlorür keine merklichen Dämpfe mehr weggingen, verband ich die Kugelröhren mit dem Wasserstoffentwickelungsgefäss. Das aus Zink und Schwefelsäure entwickelte Gas passirte eine Waschflasche mit chemisch reiner Schwefelsäure, wodurch es gereinigt und getrocknet in die Kugelröhre gelangte. Sobald der Gasstrom hinreichend lang durch den Apparat gegangen war, wurde die Kugelröhre erhitzt, worauf alsbald weisse Dämpfe von Salzsäure sich zu entwickeln begannen. Um durch diese nicht belästigt zu werden, verschloss ich bei den ersten Versuchen das zum Entweichen der Gase bestimmte Ende der Kugelröhre mit einem Knierohre, das in Wasser tauchte. Es hat diess ausser dem Vortheile, dass die Salzsäuredämpfe grösstentheils absorbirt werden, auch noch den, dass man durch tieferes Eintauchen des Knierohres einen

Digitized by Google

höheren Druck im Innern des Apparates erzielen kann, wodurch die Reduction natürlich beschleunigt wird. Andererseits hat sich aber ein Uebelstand darin gezeigt, dass der Kork, in den das Knierohr eingepasst war, so stark durch die Salzsäure litt, dass er nur eine Reduction mit Sicherheit aushielt; die Folge davon war, dass er bei jedem Versuche erneuert werden musste. Desshalb wählte ich später Kugelröhren, die in feine Spitzen ausgingen, an denen das Gas entzündet wurde.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich eine Bemerkung anfügen, die solchen, welche diese Versuche etwa wiederholen wollten, von Nutzen sein dürfte. Hat man beim Erhitzen des Purpureokobaltchlorids für sich den Salmiak nicht vollständig ausgetrieben, so dass beim Glühen im Wasserstoffstrom erst die letzten Antheile desselben sich verflüchtigen, so ist ein Verlust, auf den ich bereits aufmerksam gemacht habe, bei einem etwas lebhafteren Gasstrome nur durch grosse Vorsicht zu vermeiden. Man thut desshalb gut, die Substanz, bevor die Röhre in den Reductionsapparat eingeschaltet wird, möglichst stark zu erhitzen. Wenn meine Vermuthung keine irrige ist, dürfte dieser Verlust die Ursache gewesen sein, warum Gibbs die Zahl 29,5 für Kobalt erhielt. Bei den von mir vorgenommenen Versuchen dauerte die Reduction vom Momente des Erhitzens der Kugelröhre bis zu deren vollständigem Erkalten gewöhnlich eine Stunde; gegen Ende der Reduction stand die Kugelröhre in heller Rothgluth. Hatte ich mehrere Kugelröhren vorgerichtet, so dass nach Beendigung einer Reduction eine neue Röhre in den Apparat eingeschaltet werden konnte, so war ich leicht im Stande, mehrere Reductionen nach einander vorzunehmen, ohne das Entwickelungsgefäss neu füllen zu müssen. Das Metall, welches in der Röhre zurückblieb, besass die Form eines grauen Schwammes, in dem sich bisweilen glänzende Blättchen fanden. Es geschah diess dann, wenn beim Schmelzen des Kobaltchlorürs sich die Masse glatt an die Wände der Kugel angelegt hatte. Damit die poröse Metallmasse nicht etwa Feuchtigkeit anziehen konnte, bis sie auf die Wage gebracht wurde, legte ich sie in einen Exsiccator über geschmolzenes Chlorcalcium. Bei mehrmaligem Glühen im Wasserstoffstrom

Digitized by Google

zeigte sich keine Gewichtsabnahme, die Reduction war stets eine vollständige gewesen. Die von mir auf solche Weise erhaltenen Zahlen sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

	Angewandte Substanz	Darin gefunden	Berechnet	Aequivalent	Differenz von 30	
		Kobalt				
1.	0,6656	0,1588	0,1588	30,002	+ 0,002	Von einer anderen Darstellung herrührend, als die vier letzten Versuche.
2.	1,0918	0,2600	0,2605	29,929	— 0,071	
3.	0,9058	0,2160	0,2161	29,982	— 0,018	
4.	1,5895	0,3785	0,3792	29,926	— 0,074	Für diese vier Versuche wurden Kugelröhren mit feinen Spitzen angewandt, während für die drei ersten solche, die in Wasser tauchten.
5.	2,9167	0,6957	0,6958	29,992	— 0,008	
6.	1,8390	0,4378	0,4388	29,916	— 0,084	
7.	2,5010	0,5986	0,5967	30,009	— 0,009	

Die Berechnung des Aequivalents geschah nach folgender einfacher Gleichung; es ist

$$x = \frac{191{,}5\, p_1}{2\,(p - p_1)},$$

worin p das Gewicht des angewandten Purpureokobaltchlorids, p_1 das Gewicht des gefundenen Kobaltmetalles bedeutet. Aus allen sieben Versuchen berechnet sich das Mittel zu . 29,965, aus den Versuchen 1, 3, 5 und 7 zu . . . . . 29,996.

Besonders die letztere Zahl, die das Mittel der vier am besten stimmenden Versuche ist, zeigt von der Zahl 30 eine so geringe Abweichung, dass man unbedenklich die letztere auch dafür annehmen kann. Nach diesen Versuchen wäre somit das Aequivalent des Kobalts so, wie von R. Schneider, gefunden.

II. Nickel.

Da für Nickel keine Verbindung entsprechend dem Purpureokobaltchlorid bekannt ist, verzichtete ich überhaupt auf eine directe Bestimmung und ermittelte desshalb auf indirectem Wege das Aequivalent dieses Körpers. Ich bestimmte den Schwefelsäuregehalt des Doppelsalzes von schwefelsaurem

Digitized by Google

Nickeloxydul und schwefelsaurem Kali mit 6 Atomen Wasser. Auf den ersten Blick könnte diese Verbindung kein besonderes Vertrauen in aus ihr abgeleitete Zahlen erwecken; bei näherer Betrachtung der merkwürdigen Eigenschaften aber, die dieses Salz besitzt, dürfte sich die Sache anders gestalten. v. Hauer hat nämlich nachgewiesen, dass dieses Salz bei 100° C. nichts von seinem Krystallwasser verliert, sondern bei dieser Temperatur anhaltend getrocknet, stets die gleiche Zusammensetzung besitzt*), der Wassergehalt des Salzes hat somit keinen störenden Einfluss auf die Resultate der Analyse; andererseits ist aber die Schwefelsäurebestimmung eine so ungemein scharfe, dass, wie sich auch bei meinen Versuchen zeigte, die Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Werthe bis auf Zehntel eines Milligrammes sich erstreckt. Einen weiteren Vorzug habe ich bei dieser Verbindung darin gefunden, dass es sich von dem entsprechenden Kobaltdoppelsalze vollständig trennen lässt. Nach den Angaben v. Hauer's**) und Tabler's***) ist das Nickeldoppelsalz bei weitem weniger löslich als das Kobaltdoppelsalz, so dass durch fortgesetztes Umkrystallisiren ersteres rein erhalten wird, während die Mutterlaugen reicher an Kobaltsalz werden.

Zur Darstellung dieses Salzes löste ich Joachimsthaler Würfelnickel, das reinste Metall des Handels, in verdünnter Schwefelsäure, zu der ich von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure setzte. Ich erhielt so eine von Kieselerde etwas trübe Lösung, zu der ich nur so viel schwefelsaures Kali zufügte, dass ein Theil des Nickelsulfates als solches in der Lösung verblieb, und beim Eindampfen neben dem Doppelsalze auskrystallisirte. Nach dem Abgiessen der Lauge wurde die aus beiden Salzen, dem Doppelsalze und dem Nickelsulfat, bestehende Krystallmasse mit etwas Wasser übergossen, wodurch sich Alles, mit Ausnahme des Doppelsalzes, löste. Blos die auf diese Weise gewaschenen Krystalle unterwarf ich der weiteren Reinigung,

*) Wien. Akad. Ber. 89, 299. v. Hauer erhitzte das Salz durch 8 Tage auf 100° C., ohne die geringste Gewichtsabnahme finden zu können.

**) Dies. Journ. 74, 433.

***) A. a. O.

Digitized by Google

während alles Uebrige, als für den vorliegenden Zweck zu unrein, in anderer Weise verwendet wurde.

Diese erste Krystallisation nun löste ich wieder auf, filtrirte, verdampfte und liess nochmals krystallisiren; die Lösung war jetzt ganz klar, nachdem sich etwas Eisen als brauner Absatz auf dem Boden der Schale niedergeschlagen hatte. Das Product der zweiten Krystallisation war schon sehr rein; es wurde jedoch noch zweimal umkrystallisirt; jedesmal aber nur der erste Anschuss von Krystallen gesammelt. Nach dieser etwas umständlichen Behandlung erhielt ich zuletzt Krystalle von bis $^1/_4$ Zoll Grösse, von schön lichtgrüner Farbe, mit einem eigenthümlichen Stiche ins Bläuliche.

Bei der Prüfung auf ihre Reinheit zeigte sich von anderen Körpern nichts als eine sehr geringe Spur von Kobalt, die trotz aller Bemühungen dem Salze noch anhaftete; sie war jedoch quantitativ nicht bestimmbar. Rhodankalium zeigte keine Spur von Eisen an, eben so war von Kupfer, das nach Patera*) im Joachimsthaler Nickel fehlt, keine Spur aufzufinden. Die Krystalle wurden sodann anhaltend bei 100° C. im Luftbad getrocknet, und veränderten sich bei der Aufbewahrung nicht im mindesten.

Die Fällung der Schwefelsäure nahm ich mit Chlorbaryum vor, und wusch hierauf den Niederschlag von schwefelsaurem Baryt mit allen nöthigen Vorsichtsmassregeln aus, so lange, als noch Silberlösung und verdünnte Schwefelsäure eine Reaction ergaben. Die Niederschläge wurden stets auf Filter gleicher Grösse, für welche die Aschenbestimmung sorgfältigst vorgenommen worden war, abfiltrirt. Auf solche Weise ausgeführte Versuche ergaben folgendes Resultat:

	Angewandte Substanz	Berechnet BaO,SO_3	Gefunden BaO,SO_3	Darin enthalten SO_3	Aequivalent	Differenz von 29
1.	0,9798	1,0462	1,0459	0,3591	29,060	+ 0,060
2.	1,0537	1,1251	1,1249	0,3865	29,079	+ 0,079
3.	1,0802	1,1535	1,1540	0,3962	28,911	— 0,089
4.	1,1865	1,2669	1,2670	0,4350	29,002	+ 0,002
5.	3,2100	3,4277	3,4278	1,1769	28,995	— 0,005
6.	3,2124	3,4303	3,4299	1,1776	29,031	+ 0,031

*) Dies. Journ. 67, 23.

Digitized by Google

Um aus der Menge des gefundenen schwefelsauren Baryts das Aequivalent des Nickels zu berechnen, hat man zuerst das Nickeloxydul zu berechnen, das in der angewandten Menge Salz enthalten ist. Man findet dieses

$$NiO = A - \frac{47{,}2\,B}{80} - B - \frac{54\,B}{80} = A - 2{,}265\,B \qquad (1)$$

in welcher Gleichung A die angewandte Menge Salz, B die im gewogenen schwefelsauren Baryt enthaltene Menge Schwefelsäure bedeutet. Das Aequivalent des Nickels findet man sodann aus der Gleichung

$$x = \frac{40p - 8p_1}{p}, \qquad (2)$$

in welcher p die Hälfte der gefundenen Schwefelsäure, p_1 die aus Formel (1) berechnete Menge Nickeloxydul bedeutet. Das Mittel aus diesen sechs Versuchen ist 29,013, wofür zweifelsohne die Zahl 29 zu setzen ist, welche Zahl ebenfalls schon von R. Schneider gefunden worden ist.

Wie sich leicht zeigen lässt, kann die Spur Kobaltoxydul, die dem Salze beigemengt gewesen ist, keinen Einfluss auf das Endresultat haben; denn selbst angenommen, es wäre 0,1 p.C. Kobaltoxydul dem Nickeloxydul beigemengt gewesen, was aber durchaus nicht der Fall war, denn salpetrigsaures Kali zeigte eben nur eine Spur an, so würde z. B. im Versuch 5 das Aequivalent gefunden worden sein zu 28,965; die Differenz, die sich aus Vergleichung dieser Zahl und der wirklich gefundenen gleich 28,995 ergiebt, beträgt 0,030, ist somit keinesfalls grösser als die Differenzen, die durch den Versuch selbst bedingt wurden. Wie schon bemerkt, war die Verunreinigung keine so bedeutende, und es ist desshalb ihr Einfluss ein völlig verschwindender gewesen.

Ich würde mich nach meinen Versuchen allein nicht für berechtigt gehalten haben, die Zahlen 29 und 30 als die Aequivalente von Nickel und Kobalt anzusprechen, hätten sich diese Zahlen nicht bereits auf einem andern, von dem von mir eingeschlagenen ganz abweichenden Wege ergeben. Da R. Schneider aber durch die Analyse ganz anderer Verbindungen, als meinen Versuchen zu Grunde lagen, genau zu denselben Resultaten gelangte, wie ich, so dürfte allerdings

Digitized by Google

diese völlige Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen eine wichtige Stütze für die Ansicht sein, dass die Aequivalente von Nickel und Kobalt verschieden sind und um eine ganze Einheit von einander abweichen.

Die eingangs dieser Zeilen erwähnte Identität der Aequivalente anderer Paare von Elementen dürfte dann auch sehr in Frage gestellt sein.

Schliesslich erübrigt mir die angenehme Pflicht, dem Vorstande des chemischen Laboratoriums der k. k. geologischen Reichsanstalt, woselbst ich diese Versuche anstellte, Herrn Karl v. Hauer, für die vielfache Unterstützung, die er mir bei meinen Arbeiten angedeihen liess, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

XVIII.

Die Oxydationsstufen des Niobiums.

Ausser den bisher bekannten Oxydationsstufen des Niobs, unter denen die Säure am sorgfältigsten untersucht ist, während die braunen oder blauen sehr unbeständigen Oxyde und das von Deville krystallisirt erhaltene Oxyd ihrer Zusammensetzung nach noch unbekannt sind, hat Max Delafontaine (Arch. des scienc. de la bibl. univ. Octob. 1866) zwei neue Oxydationsstufen angenommen. Die eine davon nennt er das Protoxyd, die andere das Bioxyd.

Das *Protoxyd* (*Oxydul*) Nb_2O_2 ist jenes schwarze Pulver, welches H. Rose durch Reduction des Kalium-Nioboxyfluorids mittelst Natriums darstellte und für metallisches Niob hielt. Der Vf. untersuchte 2 Proben, eine aus der Sammlung H. Deville's, die andere, welche er selbst aus reinem Kaliumnioboxyfluorid dargestellt hatte. Das Präparat war beständig an Luft und in Wasser, durch Alkalien und starke Säuren unangreifbar und verbrannte an der Luft in dunkler Rothgluth wie Schwamm zu Niobsäure. In der Hitze bildete es mit Chlor weisses Oxychlorür. Da es ein wenig einer fremden Verunreinigung enthielt, so nahm es beim Uebergang in Niobsäure

Digitized by Google

nur 17 — 19,3 p.C. Sauerstoff auf und die Säure war grau gefärbt. Rose's Präparat nahm 20,61 — 22,16 p.C. Sauerstoff auf. Die Rechnung verlangt, dass reines Niob 29,85 p.C. Sauerstoff aufnehme, um Niobsäure zu bilden.

Nimmt man nun an, dass das schwarze Pulver eine Sauerstoffverbindung von der Formel NbO oder besser Nb_2O_2 sei, so würde diese, um in Niobsäure Nb_2O_5 überzugehen, 22,64 p.C.*) Sauerstoff aufnehmen müssen, eine Grösse, welche nahezu mit den Zahlen Rose's übereinstimmt. Demnach ist die Einwirkung des Natriums auf das Niobsalz diese: $(NbOF_3 + 2KF) + 3Na = 3NaF + 2KF + NbO$. Das krystallisirte Oxyd, welches Deville und Troost durch Einwirkung von Magnesium auf das Oxychlorür erhielten, ist mit diesem wahrscheinlich identisch und vielleicht auch das von Deville aus niobsaurem Kali durch Natrium gewonnene.

Das reine Niobium scheint also zur Zeit noch unbekannt zu sein. Der Vf. vergleicht das Nioboxydul mit dem Uranoxydul (Uranyl) und meint, dass gewisse Chemiker ebenfalls dasselbe als ein Radical (Niobyl) zu betrachten geneigt sein möchten. [Aber die vermeintliche Analogie beruht nur auf einer Verwechslung der Atomgewichte des Sauerstoffs, denn wenn man das Aequivalent des Nb = 94, das des Urans = 59,4 und das des Sauerstoffs = 8 setzt, so sind die Formeln für Uranyl U_2O_2, für Niobyl Nb_2O_4. Die Red.]

Das *Bioxyd*, Nb_2O_4 ist dasjenige Oxyd, welches H. Rose durch Reduction einer freilich durch Tantalsäure verunreinigten Niobsäure im Wasserstoffstrom darstellte.

Glüht man reine Niobsäure in hellster Rothgluth ein paar Stunden im Wasserstoff, so wird sie schwarz und verliert 5,96 p.C. an Gewicht. Das dichte homogene Pulver ist schwarz mit bläulichem Reflex, unveränderlich in Wasser, Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure und Königswasser, ebenso in kochender

*) Diese Zahl ist nicht richtig. Wenn das Aequivalent des Nb = 94 genommen wird, so verlangen 100 Th. Nb_2O_2, um in Nb_2O_5 überzugehen, 21,62 Th. Sauerstoff. Der Vf. hat sich überhaupt in seinen Formeln verwirrt, manchmal hat O das Aequivalent = 16, so z. B. in NbO, manchmal = 8, so z. B. in $Nb_2O_2F_3$, $Nb_2O_2S_3$. D. Red.

Digitized by Google

Kalilauge. An der Luft verbrennt es in dunkler Rothgluth zu weisser Niobsäure. Je nach der kürzeren oder längeren Erhitzung im Wasserstoff und nach der geringeren oder grösseren Reinheit der angewandten Niobsäure bei seiner Bereitung nahm das Bioxyd beim Glühen an der Luft 5,7 bis 6,38 p.C. Sauerstoff auf und ging in Niobsäure über. Die Rechnung verlangt 6,34 p.C.

Der Vf. giebt die Formel Nb_2O_4 und das Aequivalent 194. Wie er zu letzterer Zahl gelangt ist, kann man nicht einsehen. Das O in seiner Formel muss das Gewicht 16 haben. Man kann demnach jenem Bioxyd, wenn O = 8 gesetzt wird, die Formel NbO_4 geben, dann ist das Aequivalent = 94 + 32, oder, wenn O = 16 gesetzt wird, die Formel Nb_2O_4, dann ist das Aequivalent = 188 + 64.

Gegen die Annahme, als wäre dieses Bioxyd vielleicht niobsaures Nioboxydul $NbO . Nb_2O_5$, macht der Vf. seine Indifferenz den hauptsächlichsten Reagentien gegenüber geltend. Er betrachtet es vielmehr als ein Oxyd des Niobyls (s. oben).

XIX.

Ueber die eisenhaltigen Kolloid-Silicate.

Unter dieser Bezeichnung verstehen P. T. Cleve und A. E. Nordenskjöld (Oefvers. af Akad. Förhandl. **23**, 1866, No. 7. 8, p. 169.) eine Anzahl wasserhaltiger hygroskopischer Silicate, für welche Hisingerit der typische Repräsentant ist. Trotz der schwankenden Zusammensetzung im Oxydationsgrad der Basen, welche sie als verschieden weit fortgeschrittene Veränderungsproducte von Oxydulsilicaten erscheinen lässt, trotz der Hygroskopie und andererseits der leichten Wasserabgabe unter 100° haben die Vff. doch auf Grund der ältern Analysen und neuer von ihnen selbst und Andern angestellter Untersuchungen bestimmte einfache Formeln der verschiedenen Gruppen aufzustellen versucht, indem sie freilich von der ungewöhnlichen Annahme ausgingen, dass die Monoxyde und Sesquioxyde sich einander vertreten. Bisweilen soll 1 Atom

Digitized by Google

$\dot{R}$ 1 Atom $\ddot{R}$, bisweilen 2 oder 3 Atom $\dot{R}$ ersetzen, und die allgemeinen Schemata sind demnach

$$\left.\begin{matrix}\dot{R}\\ \ddot{R}\end{matrix}\right\}\ddot{S}i_n \qquad \left.\begin{matrix}\dot{R}_2\\ \ddot{R}\end{matrix}\right\}\ddot{S}i_n \qquad \left.\begin{matrix}\dot{R}_3\\ \ddot{R}\end{matrix}\right\}\ddot{S}i_n$$

wobei natürlich der Coëfficient n unabhängig von den Oxydationsstufen des Eisens ist.

Die neuen Untersuchungen, welche die Vff. anstrebten oder anstellen liessen, wurden an ausgewählten reinen Exemplaren des Reichsmuseums und der Upsalaer Sammlung vorgenommen. Wir wollen sie mit Uebergehung der älteren, von Rammelsberg (Handb. d. Mineralchemie) zusammengestellten, für die einzelnen Mineralien hier wiedergeben, indem wir die Beschreibung derselben, welche doch in mineralogische Lehrbücher übergehen wird, unterlassen. Die Buchstaben a, b etc. in der nachfolgenden Tabelle beziehen sich auf dieselben unter der Angabe der Localität und des Analysators.

I. Hisingerit und Skotiolit.

1) Hisingerit von Riddarhytta. a) Clevé, b) Oeberg.
2) „ „ Solbergsgrube in Norike. a) Cleve, b) Lindström.
3) „ „ Jordåsen. Cleve.
4) „ „ Långban. Nordenskjöld.
5) „ „ Waldemarsvik. Nordensjöld.
6) „ „ Orijermi. Lindström.
7) „ „ Degerö (Degeröit). Thorelд.
8) „ „ Tunaberg (talkhaltig). Cleve.
9) Skotiolit „ Långban. Cleve.

	1a.	1b.	2a.	2b.	3.	4.	5.
$\ddot{S}i$	35,02	35,08	35,33	37,55	34,90	35,71	33,66
$\ddot{A}l$	1,20	1,38	—	1,17	—	—	—
$\ddot{F}e$	39,46	40,28	32,14	30,57	36,00	27,70	39,90
$\dot{F}e$	2,20	2,23	7,08	7,00	9,20	7,52	2,30
$\dot{M}n$	—	—	—	—	—	3,02	—
$\dot{C}a$	Spur	0,36	—	1,41	—	1,48	—
$\dot{M}g$	0,80	0,35	3,60	2,91	2,67	1,68	2,95
$\dot{H}$ (über 100°) .	10,50	20,78	10,38	7,21	9,13	10,64	11,72
$\dot{H}$ (unter 100°)	11,20		11,66	13,11	9,33	12,19	9,37
Unzersetztes .	0,95	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

	6.	7.	8.	9.
$\ddot{Si}$	36,92	34,45	37,14	36,73
$\ddot{Al}$	—	0,75	1,39	—
$\ddot{Fe}$	31,87	38,63	30,24	34,97
$\dot{Fe}$	8,92	1,08	3,02	3,09
$\dot{Mn}$	—	—	0,17	Spur
$\dot{Ca}$	—	2,70	—	—
$\dot{Mg}$	2,06	2,33	6,06	8,75
$\dot{H}$ (über 100°) .	7,59	7,94	10,95	9,20
$\dot{H}$ (unter 100°)	13,56	11,60	10,61	6,30
Unzersetztes .	—	1,40	—	—

Darin ist der Sauerstoffgehalt

	1a.	1b.	2a.	2b.	3.	4.	5.	6.
in $\ddot{Si}$	18,68	18,71	18,84	20,03	18,61	19,05	17,95	19,69
$\ddot{R}$	12,40	12,73	9,64	9,72	10,80	8,31	11,97	9,56
$\dot{R}$	0,81	0,74	3,01	3,11	3,11	3,44	1,69	2,80
$\dot{H}$	19,27	18,47	19,59	18,06	16,41	20,29	18,75	18,80

	7.	8.	9.
$\ddot{Si}$	18,21	19,81	19,59
$\ddot{R}$	11,94	9,72	10,49
$\dot{R}$	1,94	3,13	4,19
$\dot{H}$	17,37	18,96	13,78

Darnach enthalten alle eigentlichen Hisingerite auf 1 At. $\ddot{Si}$ 2 At. $\dot{H}$ und die Skotiolite nur $1^1/_2$ At. $\dot{H}$. Die Formel für erstere ist von den Vff. zu $\left.\begin{matrix}\dot{R}_2\\ \ddot{Fe}\end{matrix}\right\}\ddot{Si}_2 + 4\dot{H}$, für letztere zu $\left.\begin{matrix}\ddot{Fe}\\ \dot{R}_2\end{matrix}\right\}\ddot{Si} + 3\dot{H}$ angesetzt.

II. Traulit, Neotokit, Stratopeït, schwarzer Mangankiesel.

Abgesehen von den älteren Analysen dieser Mineralien (s. Rammelsberg) sind neu untersucht

1) Mangankiesel (Stratopeït) von Pajsberg. Cleve.
2) Stratopeït nahe bei der Hauptgrube in Pajsberg. Nordenskjöld.
3) Netokit von Erik Ersgrube in Gestrikland. Nordenskjöld.
4) Neotokit von Erik Mattsgrube in Gestrikland. Cleve.

	1.	2.	3.	4.
$\ddot{Si}$	35,83	35,05	35,79	34,38
$\ddot{Al}$	—	—	—	1,57
$\ddot{Fe}$	8,20	1,36	10,90	18,58
$\dot{Fe}$	—	—	13,93	2,88

Digitized by Google

	1.	2.	3.	4.
$\ddot{M}n$	—	—	—	—
$\dot{M}n$	29,37	38,49	20,51	22,67
$\dot{M}g$	8,66	5,27	2,44	2,50
$\dot{C}a$	—	0,47	0,52	—
$\dot{P}b$	2,13	3,31	—	—
$\dot{H}$ (über 100°) weggehend	10,03	9,81	8,48	9,30
$\dot{H}$ (unter 100°) weggehend	6,08	6,91	7,29	8,07

Darin ist der Sauerstoffgehalt in

	1.	2.	3.	4.
$\ddot{S}i$	19,11	18,69	19,09	18,34
$\ddot{R}$	2,46	0,41	3,27	6,30
$\dot{R}$	10,23	11,15	8,84	6,74
$\dot{H}$	14,32	14,86	14,02	15,44

Aus den älteren und neueren Analysen ziehen die Vff. folgende Formeln

im Allgemeinen $(\dot{R}_2\ddot{R}_3)\ddot{S}i_5 + aq.$,

im besonderen für Traulit $\ddot{F}e_3\ddot{S}i_5 + 10\dot{H}$,

für Neotokit, Stratopeït $(\dot{M}n, \dot{F}e, \dot{M}g, \dot{P}b)_6\ \ddot{S}i_5 + 7\dot{H} + xO$.

III. Wittingit.

1) a. b. zwei ältere Analysen des W. von Storkyro.

2) W. von Bredvik in Westgothland

	1a.	1b.	2.
$\ddot{S}i$	35,01	34,93	39,72
$\ddot{F}e$	3,50	4,51	2,06
$\dot{M}n$	43,20	45,07	—
$\ddot{C}$	7,21	—	—
$\dot{M}n\ddot{M}n$	—	—	34,76
$\dot{H}$	11,03	—	21,98
$\dot{C}a$	—	—	0,69
$\dot{M}g$	—	—	1,21

Nach Abzug des an Kohlensäure gebundenen Manganoxyduls in Arppe's Analyse (= 18,82 p.C. Manganspath) ziehen die Vff. die Formel $\dot{M}n_4\ddot{S}i_5 + 5\dot{H} + xO$ und aus Nordenskjöld's Analyse die Formel $\dot{M}n_4\ddot{S}i_5 + 9\dot{H} + xO$.

IV. Gillingit.

Von diesem in seiner Zusammensetzung überaus schwankenden und früher von Hisinger und Rammelsberg untersuchten Mineral sind zwei neue Analysen gemacht

Digitized by Google

a) von Tamm und b) von Höglund:

	a.	b.
$\ddot{S}i$	29,85	27,88
$\ddot{A}l$	2,96	—
$\ddot{F}e$	34,23	31,62
$\dot{F}e$	11,66	18,29
$\dot{M}n$	2,69	1,17
$\dot{M}g$	3,12	6,95
$\dot{C}a$	0,50	—
$\dot{H}$ (über 100°) weggehend	10,01	9,99
$\dot{H}$ (unter 100°) weggehend	5,51	3,93

Obwohl die Vff. bei einem Mineral, was fremde Einschlüsse enthält, keine zuverlässige Formel zu geben wagen, glauben sie doch, dass auch hier Ersatz von $\dot{R}_2$ durch $\ddot{R}$ stattfinde und dass die Formel $\left.\begin{matrix}\dot{R}_2\\ \ddot{R}\end{matrix}\right\}_4\ddot{S}i_5 + 9\dot{H}$ ziemlich gut mit den Analysen stimme.

Möglicher Weise möchte auch der von Herrmann analysirte Hisingerit von Orijervi und das von Barkander analysirte Mineral von Nordmark hierher gehören.

XX.

Platinoxydhydrat und schweflige Säure.

Bei den Versuchen, Verbindungen des Platinoxyds mit schwefliger Säure darzustellen, ist Birnbaum auf mehrere bisher unbekannte Salze sowohl des Platinoxyds wie des Platinoxyduls gestossen. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 164.)

Platinoxydhydrat, durch Einkochen von Platinchlorid mit kohlensaurem Kali und Natron, Aufweichen mit Essigsäure und Auswaschen mit Wasser bereitet, wird unter Wasser mit einem Strom schwefliger Säure behandelt, bald mit dunkel rothbrauner Farbe gelöst und diese Lösung enthält schwefligsaures Platinoxyd. Fährt man mit Einleiten der schwefligen Säure fort, so färbt sich die Lösung hell grünlich gelb und enthält dann Schwefelsäure mit Platinoxydul.

Die braune Lösung des schwefligsauren Platinoxyds ist so unbeständig, dass sie selbst bei Luftabschluss sich entfärbt

Digitized by Google

aber wenn man ihr sofort ein schwefligsaures Alkali und von dem betreffenden Carbonat bis zur schwach alkalischen Reaction zusetzt, erhält man rothbraune krystallinische Niederschläge, welche aus schwefligsaurem Platinoxyd und schwefligsaurem Alkali bestehen. Das *Kalisalz*, über Schwefelsäure getrocknet, hat die Zusammensetzung $\dot{K}\ddot{S} + \dot{P}t\ddot{S} + \dot{H}$, das *Natronsalz* besteht aus $2\dot{N}a\ddot{S} + \dot{P}t\ddot{S} + 2\dot{H}$. Beide zersetzen sich in Wasser gelöst bald in Platinoxydulsalz und da diess bei dem leicht löslichen Ammoniaksalz ebenfalls zutrifft, so ist letzteres gar nicht fest darzustellen. Gegen Reagentien verhalten sich diese Platinoxydsalze ähnlich wie die schwefligsauren Oxydulsalze, sie werden durch Schwefelwasserstoff allein reducirt und erst aus saurer Lösung gefällt, ebenso durch Schwefelammon. Salzsäure treibt die schweflige Säure aus, diese aber reducirt einen Theil Oxyd zu Oxydul, daher giebt das Kalisalz Kaliumplatinchlorid und Kaliumplatinchlorür. Mit Chlorbaryum geben sie gelbe in Salzsäure lösliche Niederschläge, die alles Platin enthalten.

Wenn Platinoxydhydrat in Lösungen von schwefligsauren Alkalien suspendirt und mit schwefliger Säure behandelt wird, so erhält man farblose Flüssigkeiten, welche schwefligsaure Platinoxyduldoppelsalze enthalten. Wendet man Kali an, so bildet sich das leicht lösliche Salz $3\dot{K}\ddot{S} + \dot{P}t\ddot{S} + 2\dot{H}$. Dieses ist bemerkenswerth, weil es als Reagens auf Natronsalze dienen kann. Setzt man nämlich seine Lösung zu einer neutralen oder schwach alkalischen eines Natronsalzes, so fällt das schon von Litton und Schnedermann beobachtete schwer lösliche Natronsalz $3\dot{N}a\ddot{S} + \dot{P}t\ddot{S} + 7\dot{H}$ in kleinen verfilzten Nadeln heraus. Durch Behandlung von Platinoxydhydrat mit schwefligsaurem Ammoniak und schwefliger Säure entsteht ein leicht lösliches, durch Alkohol fällbares, auch in Nadeln zu krystallisirendes Salz $3\dot{N}H_4\ddot{S} + \dot{P}t\ddot{S} + 3\dot{H}$, welches aber in Natronsalzen keinen Niederschlag hervorbringt. Wenn dieses Salz mit Salzsäure, hierauf mit Ammoniak und schliesslich mit Alkohol versetzt wird, so scheidet sich das von Liebig beschriebene Salz $\dot{N}H_4\ddot{S} + \dot{P}t\ddot{S} + \dot{H}$ aus.

Alle diese Salze geben mit Chlorbaryum weisse Niederschläge, die alles Platin enthalten und sich leicht in Salzsäure

Digitized by Google

lösen. Sie werden durch Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt und das Filtrat von dem Kieselfluoralkali giebt verdampft eine grüne gummiartige Masse.

Die Schwerlöslichkeit des schwefligsauren Iridiumsesquioxyduls-Kali kann man benutzen, um Iridium in dieser Form von dem leicht löslichen Platinoxyduldoppelsalze zu trennen.

XXI.

Notizen.

1) Bestandtheile des menschlichen Urins.

E. Schunck fand im Urin eine krystallinische fette Säure von 54,3° C. Schmelzpunkt, welche er für ein Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure anzusehen geneigt ist. (Proceed. Roy. Soc. 15, No. 87, p. 258), Er gewann sie, indem er den Urin durch thierische Kohle filtrirte, wobei er sich entfärbte und die Kohle nachher mit Alkohol auskochte. Der Verdampfungsrückstand hinterliess die Säure bei Zusatz von Wasser und das wässerige Filtrat gab beim Verdunsten Krystalle von *oxalursaurem* Ammoniak $C_6H_7N_3O_8$. Dieselben gaben mit Säuren einen Niederschlag von Oxalursäure, mit Silbernitrat einen in siedendem Wasser unverändert löslichen und beim Erkalten in seideglänzenden Nadeln sich ausscheidenden Niederschlag, mit Bleizucker gut ausgebildete Prismen und mit Chlorcalcium keine Reaction, nach Zusatz von Ammoniak aber Ausscheidung von Kalkoxalat. Mit starken Säuren behandelt lieferte die Substanz Oxalsäure und Harnstoff. Daher ist die Entstehung der Harnsteine von Kalkoxalat erklärlich.

Wie die fette Säure in dem normalen, doch in der Regel sauer reagirenden Harn, der noch obenein vorher filtrirt war, aufgelöst sein konnte, hat der Vf. nicht aufgeklärt.

Die Entstehung der Oxalursäure im Harn ist leicht begreiflich durch Oxydation der Harnsäure.

Digitized by Google

2) Analyse neuer schwedischer Mineralien.

L. J. Igelström hat folgende bisher unbekannte Mineralien analysirt (Oefvers af Akad. Förh. 1866, **23**, No. 4, p. 93):

1) *Lamprophan.* So nennt der Vf. ein klarglänzendes (*λαμπροφαης*) Mineral, welches bei Långbanshytta in Wermland in blättrigen, weissen, perlmutterglänzenden Massen vorkommt, die sich zu dünnen durchscheinenden Blättern spalten lassen. Es ist leicht verwitterbar und wird dann blassroth, behält aber seinen Blätterdurchgang bei. Spec. Gew. 3,07, Härte = 3. Pulver weiss oder ganz schwach röthlich.

Im Kolben giebt es, decrepitirend, Wasser (nicht sauer), bräunt sich anfangs, wird dann wieder weiss. Mit Borax starke Manganreaction, im Phosphorsalz nicht ganz löslich, auf Kohle schwarze Schlacke mit Bleibeschlag und blauer Flammenfärbung. Im Spectroskop Kali- und Natron-Reaction. Keine Bor- und Phosphorsäure, auch kein Chlor und Fluor, von Kieselsäure kaum Spuren.

Weder in Salz-, noch in Salpetersäure löst sich das Mineral vollständig. Es enthält in 100 Th.:

		Sauerstoff	
S̈	11,17		6,7
Ṗb	28,00	2	
Ċa	24,65	7,04	12,94
Ṁn (Spur Ḟe)	7,90	1,80	
Ṁg	5,26	2,10	
K̇ und Ṅa .	14,02		2,38
Ḣ	8,35		7,42
	99,35		

Formel:

$$\dot{R}_2\ddot{S} + 3\dot{R}\dot{H}$$

vielleicht

$$(\dot{K}\dot{N}a)\ddot{S} + 3(\dot{P}b\dot{C}a\dot{M}n\dot{K}\dot{N}a)_2\dot{H}.$$

Der Lamprophan ähnelt dem Beudantit, wenn man dessen Arsen- und Phosphorsäuregehalt ausser Acht lässt, unterscheidet sich aber durch seinen geringen Eisengehalt.

2) Das *Amphithalit* vom Horrsjöberg im Kirchspiel Ny, District Elfdal, Wermland.

Digitized by Google

Dieses unansehnliche Mineral ist ringsumblüht (ἀμφιθαλης) von schönen bunten Erzen (Lazulith, Rutil, Kyanit u. s. w.) und bildet milchweisse Drusen, Adern und Streifen von unebenem Bruch ohne Blätterdurchgänge, derb und dicht. Es ist unschmelzbar, giebt viel Wasser, färbt die Flussmittel nicht und reagirt nur schwach auf Mangan. Von Salzsäure wird es nur nach vorgängigem Schmelzen mit Soda völlig gelöst. Es besteht aus

		Sauerstoff	Verhältniss	abgerundet
$\dddot{P}$	30,06	16,9	7,47	15
$\ddot{Al}$ . . .	48,50	22,78	10,08	21
$\dot{Ca}$ . . .	5,76	1,64	2,26	1	2
$\dot{Mg}$ . . .	1,55	0,62			
$\dot{H}$	12,47	11,08	4,9	10
$\dot{Fe}\dot{Mn}$ . .	Spur			

Der Vf. zieht daraus die Formel

$$(\dot{Ca}\dot{Mg})_2\dddot{P} + \ddot{Al}_1\dddot{P}_2 + 10\dot{H}.$$

Demnach steht der Amphithalit unter den bekannten Thonerdephosphaten am nächsten dem Lazulith und Kalait.

---

3) Additionen von chloriger Säure.

Analog der Einführung unterchloriger Säure in organische Molekule (s. dies Journ. **98**, 168) ist es Carius auch gelungen, chlorige Säure, $HCl\Theta_2$, additionale mit organischen Körpern zu vereinigen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **140**, p. 317).

Die Reaction der wässerigen, chlorigen Säure tritt noch leichter, als bei der unterchlorigen ein und findet theils unter, theils ohne Austritt von Wasser statt, und die Anzahl der in Wechselwirkung tretenden Atome des Säurehydrats $HCl\Theta_2$ ist drei. Die chemische Natur der auf diese Art entstehenden Producte ist eine andere, als die der durch unterchlorige Säure erhaltenen, weil im letzteren Falle das Chloratom ins Radical, das Sauerstoffatom ausserhalb desselben tritt, im ersteren Falle aber $Cl\Theta$ ins Radical treten. Daher werden die Radicale selbst blosser Kohlenwasserstoffe bei der Addition von chloriger Säure stets sauerstoffhaltig und werden somit wahrscheinlich Chlorsubstitute organischer Säuren darbieten.

Aus dem Benzol erhielt der Vf. durch Ausziehen mit

Digitized by Google

Aether eine farblose dicke Flüssigkeit $C_6H_7Cl_2O_5$ von saurer Reaction, deren Salze überaus unbeständig sind. Mit Wasser zersetzt sich dieselbe unter Austritt von Chlorwasserstoff in eine Säure, $C_6H_{10}O_8$, welche in schönen monoklinischen Tafeln und Prismen krystallisirt. ($C_6H_7Cl_2O_5 + 3H_2O = C_6H_{10}O_8 + 3HCl$).

Diese mit der Schleim- und Zuckersäure metamere Säure ist dreibasig, deren Baryt-, Kalk-, Silbersalze gut krystallisiren und sehr beständig sind.

Behandelt man die wässerige Lösung von $C_6H_7Cl_3O_5$ mit Zink, so werden die Chloratome durch Wasserstoff ersetzt und man erhält eine Substanz $C_6H_{10}O_5$, welche nicht deutlich die Eigenschaften einer Säure besitzt.

---

4) Ueber die Reductionen von neutralen Lösungen

hat Lorin (Bull. soc. chim. Dec. 1865, p. 429) in Anschluss an die schon länger bekannten Erscheinungen der Umwandlung von Aldehyd in Alkohol durch Natriumamalgam oder durch Zink und wässriges Ammoniak, wobei stets Wasserstoff im *statu nascenti* vorhanden ist, Versuche angestellt, deren Ergebniss war, dass im Allgemeinen jedes Ammoniaksalz mit einfacher oder zusammengesetzter Basis bei Gegenwart von Zink und Wasser Wasserstoff entwickelt, und zwar bereits bei gewöhnlicher Temperatur, besser bei 40°. Die Menge des Gases scheint in einem gewissen Verhältniss zur Säure des Salzes zu stehen, so lieferte ein Aequivalent schwefelsaures Ammoniak, 63 Grm., mehr als 12 Liter, ungefähr ein Aequivalent Gas. Von anderen bekannten Metallen ist Eisen in Bezug auf seine Wirksamkeit das dem Zink zunächst stehende, sind beide Metalle zugleich vorhanden, so wird in einer freies Ammoniak haltenden Lösung eines Ammoniaksalzes die Entwickelung eben so stark, wie sie durch verdünnte Schwefelsäure auftritt, in wenigen Minuten kann man so 1 Liter Gas erhalten, und bei etwas erhöhter Temperatur wird die Entwickelung stürmisch.

Digitized by Google

XXII.

Mittheilungen aus dem analytischen Laboratorium in Zürich.

I. Ueber das Chinolinblau.

Von

Dr. G. Nadler und Dr. V. Merz.

Unter dem Namen Chinolinblau oder Cyanin kommt ein blauer Farbstoff im Handel vor, dessen Entdeckung wir C. G. William's*) verdanken. Er erhielt diesen schönen Körper aus den über 200° siedenden Portionen des rohen aus Cinchonin bereiteten Chinolins, indem er Jodamyl darauf einwirken liess und das Product mit Kalilösung behandelte. Der Farbstoff machte seiner Zeit bedeutendes Aufsehen und wurde von den Herren Ménier in Paris und Müller in Basel im Grossen dargestellt. Aber der Anwendung des Cyanins stand seine geringe Haltbarkeit entgegen; Zeuge, die damit gefärbt waren, bleichten im Sonnenlicht in kürzester Zeit vollständig, und Herr Müller wandte sich desshalb an Herrn Prof. Städeler mit der Frage, ob es möglich sei, das Cyanin in einen solideren Farbstoff zu verwandeln. Die Beantwortung dieser Frage wurde uns übertragen.

Unsere Untersuchung ergab alsbald, dass das Cyanin eine Jodverbindung sei: $C_{28}H_{35}N_2J$, und da wir glaubten, die Ursache der Unbeständigkeit des Farbstoffs in seinem Jodgehalt suchen zu müssen, so stellten wir Versuche über die Elimination desselben an, und wir erhielten eine Reihe prachtvoll gefärbter Salze, die aber ebenfalls nur geringe Beständigkeit zeigten. Ausserdem beobachteten wir ganz eigenthümliche Verbindungsverhältnisse des Cyanins mit Säuren, und gewannen bei der Zersetzung des Nitrats mit Schwefelammonium ein interessantes schwefelhaltiges Derivat, zu dessen gründlicher Untersuchung das Material leider nicht ausreichte. In der Hoffnung, die Arbeit in dieser Richtung vervollständigen zu können, hielten wir die Abhandlung bis

*) Dies. Journ. 88, 189; Jahresbericht 1860, p. 735.

Digitized by Google

jetzt zurück und begnügten uns damit, die erhaltenen Resultate einer schweizerischen naturforschenden Gesellschaft vorzulegen. Berufsgeschäfte haben es uns aber unmöglich gemacht, der Arbeit die anfangs beabsichtigte Ausdehnung zu geben.

Inzwischen ist eine Abhandlung über das Cyanin von A. W. Hofmann*) erschienen. Das von ihm untersuchte Cyanin stammte aus der Ménier'schen Fabrik, es hatte die Zusammensetzung: $C_{30}H_{39}N_2J$, enthielt also mehr Kohlenstoff und Wasserstoff als das von uns untersuchte Präparat. Ohne Zweifel war jenes aus den höher siedenden Portionen des rohen Chinolins bereitet, es war daher ein Amyl-Lepidinderivat, während das unsere aus ziemlich reinem Chinolin dargestellt und ein Amyl-Chinolinderivat war. Es existiren also zwei Farbstoffe, die unter dem Namen Cyanin vorkommen, und es dürfte passend sein, das von Hofmann untersuchte Lepidin-Jodcyanin, das unserige: Chinolin-Jodcyanin zu nennen. — Der Kürze wegen werden wir übrigens in dem Folgenden das von uns untersuchte Präparat mit dem Namen Jodcyanin bezeichnen.

1) Jodcyanin.

Zur Reinigung wurde das schon sehr gut krystallisirte Product des Handels 5—6 Mal aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Die ersten Mutterlaugen enthielten neben Jodcyanin noch theerartige unkrystallisirbare Stoffe, während die späteren Laugen bis auf den letzten Tropfen krystallisirten. Je nach der Concentration und der Temperatur der Lösungen schoss das Jodcyanin in verschiedenen Formen und verschieden gefärbt an. Beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung erhielten wir es in cantharidengrünen Prismen, beim Erkalten mässig concentrirter heisser Lösungen in ähnlichen Prismen oder Schuppen, und beim Erkalten sehr concentrirter heisser Lösungen schieden sich messinggelbe bis bronzefarbene krystallinische Körner ab. Form und Farbe der Krystalle hängt mit einem verschiedenen Wassergehalt zusammen.

*) Erlenmeyer's Zeitsch. VI. Jahrg., p. 36.

Digitized by Google

Die grünen Krystalle sind nach Prof. Kenngott's Bestimmung orthorhombisch, die gelben anorthisch. Die ersten bilden meist oblonge Tafeln mit zugeschärften Rändern, sind zuweilen lang gestreckt, strahlig, bisweilen kurz; letztere sind mehr kurz prismatisch, wobei die Flächen $l \infty P$, $r \infty P$, $\infty P \breve{\infty}$ und $o P$ besonders hervortreten.

In Aether und kaltem Wasser ist das Jodcyanin fast unlöslich, etwas löslich in heissem Wasser, sehr leicht in heissem Weingeist, während kalter Weingeit kaum 1 p.C. auflöst, sich dadurch aber tief dunkelblau färbt.

Ueber Schwefelsäure zerfallen die Krystalle, bei 100° schmelzen sie zu einer lebhaft glänzenden bronzefarbenen Masse, die beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrt. Sie verlieren dabei Wasser. Auf 110—120° erhitzt, findet keine weitere Gewichtsabnahme statt.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknetes Jodcyanin angewandt. Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd und Sauerstoff unter Vorlegung einer Schicht metallischen Kupfers ausgeführt. Bei den ersten Analysen fiel die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung zu hoch aus und wir konnten Jod im Chlorcalciumrohr und im Kaliapparat nachweisen. Dieser Fehler liess sich durch Vorlegen einer sehr langen Kupferschicht vermeiden.

Die Jodbestimmung bot keine Schwierigkeit; wir lösten das Jodcyanin in salpetersäurehaltigem Weingeist und fällten das Jod durch salpetersaures Silber.

Zur Stickstoffbestimmung wurde das Jodcyanin mit Natronkalk verbrannt, die sich entwickelnden Basen in Salzsäure aufgefangen und die Lösung vorsichtig zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, das Chlor als Chlorsilber abgeschieden, und dafür die äquivalente Menge Stickstoff in Rechnung gebracht.

I. 0,4476 Grm. getrocknetes Jodcyanin gaben 1,0423 Grm. Kohlensäure und 0,2742 Grm. Wasser.

0,4898 Grm. desselben Präparates gaben 0,2163 Grm. Jodsilber.

0,4821 Grm. desselben Präparates gaben 0,2556 Grm. Chlorsilber.

Digitized by Google

II. 0,5297 Grm. getrocknetes Jodcyanin von anderer Bereitung gaben 1,2418 Grm. Kohlensäure und 0,3196 Grm. Wasser.

0,5857 Grm. desselben Präparates gaben 0,258 Grm. Jodsilber.

Aus diesen Werthen berechnet sich die Formel:

$$C_{28}H_{35}N_2J.$$

	Ber.	I.	II.
Kohlenstoff . . .	63,88	63,51	63,94
Wasserstoff . . .	6,65	6,80	6,70
Stickstoff . . .	5,32	5,17	—
Jod	24,15	23,87	23,81
	100,00	99,35	

Die grünen Krystalle enthalten ausserdem $1^1/_2$, die messinggelben 1 Mol. Wasser. — Gefunden wurden 4,66 und 4,54 statt 4,88 p.C., ferner 3,14 statt 3,31 p.C. Wasser.

Die Bildung des Jodcyanins aus dem Amyl-Chinolinjodid durch Einwirkung von Kali erklärt sich mit der aufgestellten Formel in einfachster Weise. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{2\begin{matrix}C_9H_7\\C_5H_{11}\end{matrix}\}NJ}_{\text{Amyl-Chinolinjodid}} + KHO = KJ + H_2O + \underbrace{C_{28}H_{35}N_2J}_{\text{Jodcyanin}}.$$

Das Jodcyanin kann sich wie ein Diamin mit 1 und mit 2 Aeq. Säure verbinden. In Salzsäure löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, und stellt man die Lösung über Aetzkalk, so schiesst eine Verbindung in farblosen Schuppen an. Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man die Lösung im Wasserbade verdampft, nur werden dann die Krystalle gewöhnlich etwas gelblich. Unter dem Exsiccator zerfallen die Krystalle allmählich zu einem gelben, schliesslich grüngelb werdenden Pulver, das bei längerem Stehen sein Gewicht nicht verändert.

0,2959 Grm. des getrockneten Salzes gaben, mit Silbernitrat gefällt, 0,256 Grm. Chlor- und Jodsilber. — 0,1456 Grm. dieses Gemenges verloren, im Chlorstrome erhitzt 0,0261 Grm. an Gewicht. — Demnach bestand der Silberniederschlag aus 0,1178 Grm. Jod- und 0,1382 Grm. Chlorsilber, und das analysirte Salz enthält auf 21,52 p.C. Jod 11,88 p.C. Salzsäure.

Digitized by Google

Diess führt zu der Formel:

$$C_{28}H_{35}N_2J.2HCl.$$

Die Formel verlangt 21,20 p.C. Jod und 12,19 p.C. Chlorwasserstoff.

Wird das chlorwasserstoffsaure Salz auf 90—100° erhitzt, so entweicht allmählich die Hälfte der Salzsäure, und es bleibt ein bronzefarbenes Salz zurück, das sich ziemlich schwer in Wasser, leicht und mit schön blauer Farbe in Weingeist löst. Die Zusammensetzung des Salzes wird durch die Formel

$$C_{28}H_{35}N_2J.HCl$$

ausgedrückt; sie verlangt 22,58 p.C. Jod und 6,49 p.C. Salzsäure. Die Analyse, auf gleiche Weise wie die des vorhergehenden Salzes ausgeführt, gab 20,69 p.C. Jod und 6,98 p.C. Salzsäure. Diese Zahlen beweisen, dass bereits eine kleine Menge Jod ausgetrieben und durch Chlor ersetzt war.

Wird das Salz über 100° erhitzt, so findet eine tiefer greifende Zersetzung statt; es löst sich dann nicht mehr vollständig, sondern unter Zurücklassung schwarzer Flocken in Weingeist.

Wir haben es auch versucht, ein jodfreies Cyanin darzustellen, indem wir eine warme weingeistige Lösung des Jodcyanins mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirten, wobei wir folgenden Vorgang erwarteten:

$$\underbrace{C_{28}H_{35}N_2J}_{\text{Jodcyanin}} + AgHO = AgJ + \underbrace{C_{28}H_{36}N_2O}_{\text{Cyanin}}.$$

Die vom Jodsilber abfiltrirte Lösung war in der That frei von Jod und hinterliess beim Verdunsten eine zähe, bronzefarbene, nicht krystallinische Masse. Sie löste sich etwas in Aether, nicht unbedeutend in Wasser und sehr leicht in Weingeist. Die Reaction war der obigen Gleichung gemäss vor sich gegangen, aber das Product war nicht rein, was sich bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure zu erkennen gab. Das entstandene Cyanin löste sich leicht darin unter Bildung von Chlorcyanin, während eine braune harzähnliche Materie zurückblieb.

Auch durch weingeistige Kalilösung kann man dem Jod-

Digitized by Google

cyanin das Jod entziehen, aber man erhält dann nur wenig von der reinen Base, die harzähnlichen Producte entstehen in überwiegender Menge.

2) Chlorcyanin.

Wir erhielten es aus der vorhin erwähnten salzsauren Lösung des Cyanins durch Neutralisation mit Ammoniak, ebenfalls durch Zersetzung einer essigsauren Lösung des später zu besprechenden Sulfatcyanins mit Chlorbaryum und Sättigen des Filtrats mit Ammoniak. In beiden Fällen schied es sich in braunrothen Flocken ab, die sich leicht in siedendem Wasser lösten. Beim Erkalten erstarrte die wässerige Lösung in Blutkuchenform und zeigte unter dem Mikroskop ein Netz langer, vielfach verwobener, schön blauer Prismen. — Wir erhielten das Chlorcyanin ferner durch mehrstündige Einwirkung von Chlorsilber auf eine warme weingeistige Lösung von Jodcyanin und nachheriges Verdunsten des Filtrats.

In Weingeist und heissem Wasser ist das Chlorcyanin sehr leicht löslich, weniger in Aether. Kaltes Wasser nimmt nicht ganz unbedeutende Mengen davon auf, lässt dasselbe auf Zusatz von Salzlösungen aber wieder fallen. Die Lösungen sind prachtvoll blau.

Durch freiwilliges Verdunsten weingeistiger Lösungen erhielten wir das Chlorcyanin theils in schön cantharidengrün glänzenden Nadeln, theils in weniger glänzenden dunkelgrünen kurzen Prismen, oder in dicken, an den Rändern zugeschärften Tafeln. Die Krystalle hatten sämmtlich gleiche Zusammensetzung.

Behufs der Analyse wurde das Chlorcyanin zwischen 110—120° getrocknet.

0,2399 Grm. gaben, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,677 Grm. Kohlensäure und 0,175 Grm. Wasser.

0,2424 Grm. in salpetersaurer Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben 0,079 Grm. Chlorsilber.

0,2696 Grm. gaben bei gleicher Behandlung 0,0874 Grm. Chlorsilber.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel:

$$C_{28}H_{35}N_2Cl.$$

Digitized by Google

	Ber.		
Kohlenstoff . . .	77,33	76,97	
Wasserstoff . . .	8,06	8,14	
Stickstoff	6,44	—	
Chlor	8,17	8,06	8,02
	100,00		

Das lufttrockene krystallisirte Chlorcyanin enthält ausserdem 4 Mol. Wasser. Gefunden wurden 14,6 und 14,83 p.C. Wasser. Die Rechnung verlangt 14,22 p.C.

Das Chlorcyanin löst sich in verdünnten Säuren ohne Färbung und bildet damit ähnliche Verbindungen wie das Jodcyanin.

3) Nitratcyanin.

Zur Darstellung dieses schönen Körpers fällten wir eine weingeistige, schwach salpetersaure Lösung von Jodcyanin mit salpetersaurem Silber, filtrirten vom Jodsilber ab, entfernten überschüssig zugesetztes Silbersalz durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure, und übersättigten die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung mit Ammoniak, worauf der Weingeist abdestillirt wurde. Das Nitratcyanin blieb als geschmolzenes, grünlich-bronzefarbenes Harz zurück, das beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrte. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus stark verdünntem heissen Weingeist (1 Thl. Weingeist und 5 Thle. Wasser) wurde es gereinigt.

Auch aus Sulfatcyanin haben wir die Salpetersäure-Verbindung dargestellt, indem wir ersteres in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure lösten, die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt präcipitirten und das Filtrat mit Ammoniak übersättigten. Das Nitratcyanin fiel sofort körnig-krystallinisch nieder und wurde durch Umkrystallisiren aus heissem, stark verdünnten Weingeist gereinigt.

Aus der weingeistigen Lösung erhält man es in eigenthümlich bronzefarbenen, lebhaft glänzenden Nadeln und Prismen, zuweilen mit Uebergängen in's Tafelförmige. Die Krystalle gehören dem orthorhombischen System an. Häufige Combinationen sind ∞P, $\infty P\bar{\infty}$, $P\bar{\infty}$, $P\breve{\infty}$.

In Aether und in kaltem Wasser ist das Nitratcyanin nur wenig löslich, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in

Digitized by Google

Weingeist, besonders in heissem. Die Lösungen sind prachtvoll blau.

Auf 100° erhitzt schmelzen die Krystalle unter Abgabe von Wasser zu einem bronzefarbenen glänzenden Harze. Beim Erhitzen im Glasrohr findet schwache Verpuffung statt, unter Entwicklung von Amyl- und Chinolingeruch.

Zur Analyse wurde bei 110—120° geschmolzenes Nitratcyanin angewandt.

I. 0,4822 Grm. gaben 1,2942 Grm. Kohlensäure und 0,3314 Grm. Wasser.

II. 0,2483 Grm. gaben 0,662 Grm. Kohlensäure und 0,172 Grm. Wasser.

Diese Werthe führen zu der Formel:

$$C_{28}H_{35}N_3O_3 = \left.\begin{matrix} C_{28}H_{35}N_2 \\ NO_2 \end{matrix}\right\} O.$$

	Ber.	I.	II.
Kohlenstoff . . .	72,89	73,19	72,79
Wasserstoff . . .	7,59	7,64	7,69
Stickstoff . . .	9,11		
Sauerstoff . . .	10,41		
	100,00		

Das krystallisirte lufttrockene Nitratcyanin enthält ausserdem noch 1 Mol. = 3,76 p.C. Krystallwasser. Gefunden wurden beim Erhitzen auf 120° C. 4,26 p.C., im Vacuum 3,42 p.C. Wasser.

Das Nitratcyanin verbindet sich unter Entfärbung der Lösung mit Säuren, beim Uebersättigen mit Alkalien kommt aber die blaue Farbe sofort wieder zum Vorschein.

Von den Salzen haben wir nur die Verbindung mit Salzsäure näher untersucht. Wird die salzsaure Lösung über Aetzkalk gestellt, so schiessen lange durchsichtige Nadeln an, die indess bei längerem Stehen weiss werden und zuletzt zu einem schwach grünlich gefärbten krystallinischen Pulver zerfallen.

0,5239 Grm. gaben 0,2855 Grm. Chlorsilber = 13,86 p.C. Salzsäure, was mit der Formel:

$$C_{28}H_{35}N_3O_3 . 2HCl$$

übereinstimmt, welche 13,67 p.C. Salzsäure verlangt. Das

Digitized by Google

Salz ist also dem auf gleiche Weise erhaltenen salzsauren Jodcyanin entsprechend zusammengesetzt.

Auf 65° erhitzt, verlor diese Verbindung 0,44 p.C. an Gewicht und wurde schwach bläulich, intensiv blau bei 90° und bronzefarben bei 120—130°. Der Gewichtsverlust betrug im zweiten Falle 7,34, im letzten gegen 13 p.C.

Ohne Zweifel war das bei 90° getrocknete blaue Salz im Wesentlichen eine Verbindung gleicher Moleküle Nitratcyanin und Chlorwasserstoff, entsprechend der Formel:

$$C_{28}H_{35}N_3O_3 . HCl$$

nach welcher die Gewichtsabnahme 6,84 p.C. hätte betragen müssen.

Die bronzefarbene, bei 120—130° entstandene Masse, welche sich mit schön blauer Farbe in Weingeist löste und noch gegen 9 p.C. Chlor enthielt, war ein Zersetzungsproduct. Wie es scheint, war der grösste Theil der Salpetersäure ausgetrieben und durch Chlorwasserstoff ersetzt worden.

Wir haben einige Versuche über die Einwirkung reducirender Körper auf Nitratcyanin angestellt, die, obwohl nicht zum Abschluss gebracht, doch zur Beobachtung eines interessanten schwefelhaltigen Derivats führten, das wir kurz beschreiben wollen.

Vermischt man eine weingeistige Lösung des Nitratcyanis mit Schwefelammonium und erhitzt auf 100°, so verschwindet die blaue Farbe, die Lösung wird gelb und beim Erkalten tritt Trübung ein durch ausgeschiedenen Schwefel. Der Verdampfungsrückstand war braun und krystallinisch und löste sich grösstentheils in Weingeist mit röthlichgrüner Farbe. Auf Zusatz von Aether und Wasser entstanden zwei Schichten, von denen die untere grünlichgelb, die obere tief roth gefärbt war. Erstere hinterliess beim Verdunsten einen amorphen grünlichen Rückstand, letztere eine krystallinische Substanz, die durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wurde.

Die Krystalle sind klinorhombisch und durch Vorherrschen von ∞P (und $\infty P \infty$) vorzüglich prismatisch entwickelt; ausserdem kommt auch oP vor. Sie zeigen einen

Digitized by Google

lebhaften Glanz und eigenthümlich röthlichgelbe Farbe, jedoch mit einem Farbenspiel, welches dem des edlen Opals sehr ähnlich ist. Zerrieben gaben sie ein gelbes Pulver, das bei 100° sein Gewicht nicht verändert und sich in Wasser nicht löst, während es von Weingeist, Aether und Säuren leicht gelöst wird. Die Lösungen färben die Haut braun. Dieser schwefelhaltige Körper hat die Eigenschaften einer schwachen Base, die Verbindungen mit Säuren werden aber schon durch reichlichen Wasserzusatz wieder zersetzt. Vermischt man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid, so scheidet sich eine orangefarbene Platinverbindung ab.

0,222 Grm., der bei 100° getrockneten Krystalle, gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom 0,5835 Grm. Kohlensäure und 0,1502 Grm. Wasser.

0,2566 Grm., zur Stickstoffbestimmung mit Natronkalk verbrannt, gaben beim Verdampfen der salzsauren Lösung (s. S. 131) einen Rückstand, aus welchem 0,164 Grm. Chlorsilber erhalten wurden.

0,1598 Grm. mit Salpeter und Soda im Glasrohr verbrannt, lieferten 0,1246 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diess führt zu der Formel:

$$C_{56}H_{68}N_4S_3O_2.$$

	Ber.	Gef.
Kohlenstoff . . .	72,73	71,66
Wasserstoff . . .	7,36	7,52
Stickstoff	6,06	6,24
Schwefel	10,39	10,71
Sauerstoff	3,46	3,87
	100,00	100,00

Die Zersetzung des Nitratcyanins durch Schwefelwasserstoff würde also darin bestehen, dass das Radical der Salpetersäure unter Bildung von Wasser und Ammoniak zerstört wird, während gleichzeitig die Hälfte des frei werdenden Schwefels in das Product eintritt:

$$2C_{28}H_{35}N_3O_3 + 6H_2S = 4H_2O + 2NH_3 + S_3 + C_{56}H_{68}N_4S_3O_2.$$

Die Platinverbindung lieferte uns bei der Verbrennung mit Kalk 24,95 p.C. Platin und 22,78 p.C. Chlor, annähernd übereinstimmend mit der Formel: $C_{56}H_{68}N_4S_3Cl_4.2PtCl_4$, welche 23,01 Platin und 24,88 p.C. Chlor verlangt.

Digitized by Google

Leider gestattete der Mangel an Material keine weitere Controle über die Zusammensetzung dieses interessanten Körpers.

4) Sulfatcyanin und einige andere Cyaninsalze.

Erhitzt man Jodcyanin mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure unter fortwährendem Umrühren im Sandbade, bis die entweichenden Dämpfe Stärkepapier nicht mehr bläuen, so entsteht das Sulfatcyanin unter Entwickelung von Jod und schwefliger Säure nach folgender Gleichung:

$$2C_{28}H_{35}N_2J + 2H_2SO_4 = 2H_2O + J_2 + SO_2 + \left.\begin{matrix}2C_{28}H_{35}N_2\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Die Verbindung bleibt indess durch überschüssig zugesetzte Säure als saures Salz gelöst, und man erhält auf Zusatz von Wasser eine farblose Flüssigkeit, aus der sich gewöhnlich einige dunkele Flocken absetzen, die man durch Filtration entfernt. — Diess saure Salz haben wir nicht näher untersucht. — Vermischt man die Lösung mit überschüssigem Ammoniak, so fällt das Sulfatcyanin in voluminösen rothbraunen Flocken nieder, die man so lange mit kaltem Wasser wäscht, bis die ablaufende Flüssigkeit stark blau erscheint. Es wird dann durch Umkrystallisiren aus heiss gesättigter wässeriger Lösung gereinigt. Beim Erkalten erstarren die Lösungen, wie die des Chlorcyanins, zu einer blutkuchenähnlichen Masse, die unter dem Mikroskop betrachtet, als ein Gewebe langer, schön blauer Nadeln erscheint.

Lufttrocken bildet das Sulfatcyanin eine leichte rothbraune glänzende Masse, die beim Erhitzen Wasser abgiebt, nicht schmilzt, aber schon bei 120° anfängt sich zu zersetzen.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind annähernd die des Chlorcyanins; auch wird es, wie jenes, von Salzen aus der wässerigen Lösung gefällt.

0,5768 Grm., bei 100° getrocknet, gaben in salzsaurer Lösung mit Chlorbaryum gefällt, 0,1459 Grm. schwefelsauren Baryt = 8,69 p.C. Schwefelsäure. — Die oben mitgetheilte Formel verlangt 8,95 p.C. Schwefelsäure.

Digitized by Google

Die lufttrockene Verbindung enthält ausserdem 4 Mol. Wasser = 13,87 p.C. Gefunden wurden 13,29 p.C.

Das Sulfatcyanin ist ganz besonders geeignet, um andere Säureverbindungen des Cyanins darzustellen.

Die *Oxalsäureverbindung* erhielten wir durch Einwirkung von Sulfatcyanin auf oxalsauren Baryt. Lufttrocken ist sie cantharidengrün, schmilzt beim Erhitzen zu einer bronzefarbenen Masse und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Sulfat. Bei 110° getrocknet entspricht die Zusammensetzung der Formel:

$$\left.\begin{matrix}2C_{28}H_{35}N_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2,$$

welche 78,56 p.C. Kohlenstoff und 7,9 p.C. Wasserstoff verlangt, während 78,23 p.C. Kohlenstoff und 7,99 p.C. Wasserstoff gefunden wurden.

Die *Essigsäure-* und *Borsäureverbindung* erhielten wir durch Wechselzersetzung aus Sulfatcyanin mit den entsprechenden Barytsalzen. Beide Verbindungen sind dem Sulfat und Oxalat sehr ähnlich. Aus heiss gesättigter wässeriger Lösung erhält man sie in Blutkuchenform, sie sind aber sehr leicht löslich und krystallisiren daher schwieriger, wie die vorher besprochenen Salze.

5) Cyaninplatinchlorid.

Vermischt man die salzsaure Lösung der verschiedenen Cyaninverbindungen mit Platinchlorid, so entstehen gelblichweisse krystallinische Niederschläge von immer gleicher Zusammensetzung; nur bei Anwendung von Jodcyanin enthält der Niederschlag eine kleine Menge Jod.

Die Platinverbindung ist in Wasser so gut wie unlöslich, wird aber durch längeres Auswaschen unter Bläuung allmählich zersetzt. Bei 110° getrocknet wurde folgende Zusammensetzung gefunden:

I. 0,319 Grm. des aus Chlorcyanin dargestellten Cyaninplatinchlorids hinterliessen beim Verbrennen 0,079 Grm. = 24,76 p.C. Platin.

0,322 Grm., mit kaustischem Kalk verbrannt, gaben 0,3392 Chlorsilber = 26,06 p.C. Chlor.

Digitized by Google

II. 0,2051 Grm. des aus Sulfatcyanin bereiteten Platinsalzes gaben 0,0499 Grm. = 24,33 p.C. Platin.

0,1985 Grm. gaben 0,2066 Grm. Chlorsilber = 25,75 p.C. Chlor.

III. 0,5213 Grm., aus Nitratcyanin bereitet, gaben 0,1276 Grm. = 24,48 p.C. Platin.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Formel:

$$C_{28}H_{36}N_2Cl_2 . PtCl_4,$$

welche 24,34 p.C. Platin und 26,29 p.C. Chlor verlangt.

Die lufttrockene Verbindung ist wasserhaltig; die Bestimmungen schwankten zwischen $1^1/_2$ und 2 Mol. Wasser.

Ueberblickt man die vorstehend beschriebenen Cyaninverbindungen, so ergiebt sich, dass das Cyanin mit Säuren 3 Reihen von Verbindungen bildet, am leichtesten Monacide und Triacide. Die Monacide sind intensiv gefärbt, die Triacide farblos. Die letzten sind leicht zersetzbar und verwandeln sich bei mässiger Erhitzung in Diacide, die auch sämmtlich gefärbt zu sein scheinen. Selbst Seide zerlegt die farblosen Lösungen der Triacide, sie färbt sich intensiv blau durch Bildung von Monacid unter Abscheidung freier Säure. Vermischt man die farblosen Lösungen mit überschüssigem Ammoniak, so wird alles Cyanin in Monacid verwandelt.

Alle Cyaninmonacide geben auf Seide ein prachtvolles Blau, das bei Lampenlicht als ebenso schönes Lila erscheint. Aber keine von diesen Farben widersteht der Einwirkung des Sonnenlichts. Am brillantesten, wohl aber auch am vergänglichsten färbt das Borat.

Ein dreisäuriges Diamin ist unseres Wissens noch nicht beobachtet worden, das Cyanin würde also einzig in seiner Art dastehen. Wir sind indess der Ansicht, dass die Monacide des Cyanins als wahre Diamine betrachtet werden müssen, denn offenbar spielt das darin enthaltene Säureradical, welches durch Ammoniak nicht entfernt werden kann, eine andere Rolle als die zwei übrigen Säureradicale, welche wir in den Triaciden finden und welche so leicht fortgenommen werden können. Auch die Bildung des Jodcyanins aus Amylchinolinjodid durch Einwirkung von Kalihydrat scheint dafür

Digitized by Google

zu sprechen, dass dasselbe als Diamin zu betrachten ist. Zwei Molekülen Amylchinolinjodid werden bei der Reaction 1 Atom Jod und 1 Atom Wasserstoff entzogen, wodurch 1 Atom Amyl in Amylen übergeht, womit das zweite Jodatom zu einem univalenten Radical zusammentritt. Häufigen Analogien zufolge schliessen wir ferner, dass während der Reaction die beiden trivalenten Chinolinradicale sich zu einem vieratomigen Radical vereinigen. Der Vorgang würde sich durch folgende Gleichung ausdrücken lassen:

$$\underbrace{2\,N\begin{cases}C_9H_7'''\\C_5H_{11}'\\J'\end{cases}}_{\text{Amylchinolinjodid}} + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}K\\J\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O + \underbrace{N_2\begin{cases}C_9H_7.C_9H_7''''\\C_5H_{11}'\\C_5H_{10}J'\end{cases}}_{\text{Jodcyanin}}$$

Nimmt man diese Formel für das Jodcyanin an, so hat die Verbindbarkeit desselben mit 2 Mol. Säure nichts Auffallendes, sie entspricht vielmehr dem Verhalten aller übrigen Diamine. Nicht minder einfach gestalten sich die Formeln der Monacide des Cyanins, wenn sauerstoffhaltige Radicale eintreten. Lässt man z. B. Silbernitrat auf Jodcyanin einwirken, so entsteht das Nitratcyanin nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{N_2\begin{cases}C_9H_7.C_9H_7''''\\C_5H_{11}'\\C_5H_{10}J'\end{cases}}_{\text{Jodcyanin}} + \begin{matrix}NO_3\\Ag\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}Ag\\J\end{matrix}\Big\} + \underbrace{N_2\begin{cases}C_9H_7.C_9H_7''''\\C_5H_{11}'\\C_5H_{10}(NO_3)O'\end{cases}}_{\text{Nitratcyanin}}$$

Was die von uns gewählte Namenclatur (Jodcyanin, Nitratcyanin etc.) anbetrifft, so glauben wir, dass dieselbe bei der von uns entwickelten Ansicht über die Constitution dieser Körper als genügend gerechtfertigt erscheint.

II. Untersuchung über das Hämatoidin.

Von

Dr. F. Holm aus Petersburg.

Das Hämatoidin hat einige Aehnlichkeit mit dem Hauptfarbstoff der Galle, der von Städeler*) untersucht, und Bili-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **132**, 323. — Im Auszuge: Dieses Journ. **96**, 273.

Digitized by Google

rubin genannt worden ist. Obwohl Städeler sich entschieden gegen die Identität beider Körper aussprach, so werden sie doch von den Medicinern noch ziemlich allgemein für identisch gehalten, da man von der Ansicht ausgeht, dass das Gallenpigment eines der nächsten Umwandlungsproducte des Blutfarbstoffes sein müsse, ausserdem auch die Eigenschaften, welche verschiedene Beobachter dem Hämatoidin zuschreiben, sehr wesentlich abweichen. Nach einigen Angaben ist es löslich, nach anderen unlöslich in Alkalien, nach einigen ist es eisenhaltig, nach anderen eisenfrei. Offenbar beziehen sich diese Beobachtungen auf ganz verschiedene Körper, und die Ansicht liegt nahe, dass bisher Bilirubin und Hämatoidin häufig verwechselt worden sind.

Während des Sommers 1866 hatte ich Gelegenheit, mich im Laboratorium des Herrn Prof. Städeler in Zürich mit physiologisch-chemischen Arbeiten zu beschäftigen, und eine derselben bestand in einer näheren Untersuchung des Hämatoidins und einer Vergleichung desselben mit dem Bilirubin.

Ich habe mich zunächst genau mit den Eigenschaften des Bilirubins bekannt gemacht und dasselbe sowohl aus Gallensteinen als auch aus menschlicher Galle dargestellt. Städeler's Angaben über die Eigenschaften desselben stimmen vollkommen mit den von mir beobachteten überein; niemals habe ich es in den charakteristischen Formen des Hämatoidins erhalten können, so abweichend auch die Formen sind, in denen es anschiesst. Alle Angaben über das Verhalten gegen Lösungsmittel etc. fand ich bestätigt und ich erhielt auch denselben prachtvollen Farbenwechsel durch Einwirkung von Salpetersäure bei Anwendung weingeistiger Lösungen.

Zur Darstellung des Hämatoidins wählte ich anfangs apoplectiche Narben des Gehirns; es war aber unmöglich, eine genügende Menge von Material herbeizuschaffen, und ich beobachtete nur, dass der Chloroformauszug derselben eine gelbe Farbe hatte, und dass diese Lösung, einige Tage am Licht aufbewahrt, ihre Farbe in ein helles Grün umwandelte.

Weitere Versuche stellte ich mit den gelben Körpern aus den Eierstöcken der Kuh an, sie sind das am leichtesten zu beschaffende Material und Niemand zweifelt daran, dass die

Digitized by Google

darin vorkommenden Krystalle wirkliches Hämatoidin sind. Die von Funke in seinem Atlas der physiologischen Chemie aufgenommenen Hämatoidinformen sind zum Theil nach Krystallen aus alten corporibus luteis gezeichnet.

Durchschneidet man das Organ der Länge nach, so findet man den jüngsten gelben Körper, der äusserlich am Organ als grosse, gelbrothe, conische Erhabenheit, in der Mitte mit kraterförmiger Vertiefung, sich kennzeichnet, aus einem weichen, saftreichen Gewebe bestehend, das verschieden gelb gefärbt ist und von Linien fächerförmig durchzogen wird. Die älteren Körper sind zinnoberroth, trocken und körnig, mit einer kleinen Höhle im Innern. Noch andere bilden nur schmutzig-gelbe Flecken in dem Gewebe. Gut ausgebildete Krystalle, wie sie Funke gezeichnet hat, werden bei der mikroskopischen Prüfung bei 300facher Vergrösserung nur selten wahrgenommen; gewöhnlich beobachtet man Zusammenhäufungen von kurzen Nadeln oder kleinen unregelmässigen röthlichen Täfelchen und Körnchen, die besonders bei jüngeren Körpern mit ziemlich viel gelb gefärbtem Fett gemengt sind. Befeuchtet man die Objecte mit NO_4 haltiger Salpetersäure, so färben sie sich grünlichblau, und diese Farbe geht ohne Zwischentöne rasch in Gelb über. Mit Chloroform und mit Schwefelkohlenstoff lässt sich das Hämatoidin dem Gewebe entziehen; aus beiden Lösungen kann es krystallisirt erhalten werden.

Zur Darstellung von krystallisirtem Hämatoidin wurden aus Eierstöcken die sämmtlichen gelben Körper, gelb und roth gefärbte, mit der Scheere ausgeschnitten, von dem umgebenden Gewebe möglichst getrennt, mit Glaspulver zu einem feinen Brei zerrieben und in einem Kölbchen, mit Chloroform übergossen, unter häufigem Schütteln einige Tage bei Seite gestellt. Darauf wurde filtrirt und die tief goldgelbe Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieb eine dickflüssige, gelbrothe Fettmasse zurück, die offenbar ein Lösungsmittel für das Hämatoidin ist, denn erst im Laufe einiger Tage sieht man die Krystallisation beginnen, während das Fett um den Krystall seine Färbung verliert. Einzeln liegende Fetttropfen erscheinen unter dem Mikroskop schliesslich ganz

Digitized by Google

farblos, und in jedem derselben beobachtet man dann einen kleinen aber sehr schön ausgebildeten Hämatoidinkrystall.

Verfolgt man die Bildung der Krystalle unter dem Mikroskop bei 150facher Vergrösserung, so erscheinen dieselben zuerst als spitzwinklige dreiseitige Tafeln, woran die eine Seite convex ist, jedoch kann diese convexe Seite auch durch zwei gerade Linien ersetzt sein, wodurch deltoïdische Tafeln entstehen. Zwei solcher Tafeln sieht man dann in der Regel in der Weise zwillingsartig verwachsen, dass ihre convexen oder stumpfwinkligen Seiten einander berühren oder übergreifend verwachsen. Auf diese Weise entstehen rhombische Tafeln, wie man sie für das Hämatoidin gezeichnet findet, gewöhnlich aber zunächst mit Einschnitten an Stelle der stumpfen Winkel des Rhombus, die sich allmählich ausfüllen, und zwar nicht selten dadurch, dass zwei weitere Individuen zwillingsartig mit den ersten verwachsen, wodurch dann vierstrahlige Sterne entstehen, die allmählich, ihre einspringenden Winkel ausfüllend, in vierseitige Tafeln übergehen, die durch Zunahme an Dicke schliesslich das Ansehen von geschobenen Würfeln erlangen. Die vorhin erwähnten Zwillinge mit Einschnitten sieht man häufig auch zu elliptischen Tafeln sich abrunden, die in verschiedener Stellung gesehen, selbst in der Form von Stäbchen erscheinen können. Neben den Hämatoidinformen zeigen die Objecte zahlreiche Fett- und Cholesterinkrystalle; die letzten hauptsächlich dann und sehr schön ausgebildet, wenn man die hämatoidinhaltige Fettmasse in Weingeist löst und verdunsten lässt.

Das Hämatoidin gehört zu den schönsten Körpern, welche die organische Chemie kennt. Es hat im Ansehen grosse Aehnlichkeit mit dem Murexid. Die unverletzten Krystalle erscheinen bei auffallendem Licht prachtvoll cantharidengrün mit metallischem Reflex, bei durchfallendem Licht roth. Unter dem Mikroskop sind die nicht zu dick gewordenen Krystalle rein fuchsinroth, und sind mehrere Krystalle unregelmässig verwachsen, so zeigen sie, durch ungleiche Brechung des Lichtes, prachtvoll blaue oder violette Schattirungen.

Eine bedeutende Schwierigkeit verursachte die Isolirung der Krystalle, und sie ist mir auch nur unter grossem Verlust

Digitized by Google

geglückt. Durch wiederholtes Schütteln des hämatoidinhaltigen Fettes mit absolutem Weingeist gelang es leicht ohne wesentlichen Verlust die grösste Menge des flüssigen Fettes zu entfernen. Es bildete sich dabei eine zähe das Hämatoidin einschliessende Fettmasse, zu deren Trennung ich keinen andern Weg fand, als eine Behandlung mit reinem Aether, der aber auch auf das Hämatoidin lösend einwirkt. Jene Masse wurde mit ganz wenig Aether vermischt und geschüttelt, wodurch sich das Fett nebst einem Theil des Hämatoidins augenblicklich lösten, eine dunkelrothe von glänzenden Krystallen flimmernde Flüssigkeit bildend, die sofort auf ein Filtrum gebracht wurde. Die zurückbleibenden Krystalle wurden durch tropfenweisen Zusatz von Aether einige Male gewaschen und zur vollständigen Befreiung von Fett wiederholt zwischen mit Aether befeuchtetes Filtrirpapier gelegt und zwischen zwei Glasplatten mässig gepresst. — Durch Verdampfen der ätherischen fettreichen Lösung und ähnliche Behandlung des Rückstandes, wurde noch eine zweite Portion Hämatoidin erhalten, das aber nicht frei von Fett war. Ich benutzte es hauptsächlich zur Prüfung auf Eisen. Beim Verbrennen auf Platinblech hinterliess es einen grauen Fleck, der in Salzsäure unter Erwärmen gelöst wurde. Die Lösung färbte sich auf Zusatz von Blutlaugensalz grünlich. Da das Material sehr spärlich und auch nicht rein war, so lasse ich es dahin gestellt, ob man aus dieser Reaction auf einen Eisengehalt des Hämatoidins schliessen darf.

Das reine mit Aether behandelte Hämatoidin hat nicht mehr die ursprüngliche cantharidengrüne Farbe, es ist in Farbe und Lichtreflex frisch bereiteter Chromsäure nicht unähnlich. Dieser Farbenwechsel rührte, wie die mikroskopische Prüfung ergab, von der lösenden Wirkung des Aethers her, die Krystalle sahen wie zerfressen aus, obwohl sie im Ganzen ihre ursprüngliche Form beibehalten hatten. Wurden sie unter dem Mikroskop mit etwas NO_4 haltiger Salpetersäure befeuchtet, so ging die rothe Farbe augenblicklich in ein schönes Hellblau über, das aber ebenso rasch wieder verschwand, in ein blasses Gelb übergehend.

In Chloroform ist das Hämatoidin sehr leicht mit gold-

Digitized by Google

gelber, in Schwefelkohlenstoff mit flammend rother Farbe löslich, und bei grosser Verdünnung erscheint die Lösung orange. Absoluter Aether löst die Krystalle etwas weniger leicht als die vorhergehenden Lösungsmittel. Absoluter Weingeist und Wasser wirken nicht lösend ein; ebensowenig Ammoniak, Natronlauge, verdünnte nicht oxydirende Mineralsäuren und verdünnte Essigsäure. Auch concentrirte Essigsäure (Eisessig) zeigt in der Kälte kein merkliches Lösungsvermögen, während beim Erwärmen goldgelbe Lösung erfolgt.

Wird die essigsaure Lösung mit einem Tropfen NO_4 haltiger Salpetersäure vermischt, so färbt sie sich schön blau, doch verschwindet diese Farbe augenblicklich wieder und sie wird farblos. Aber nicht nur concentrirte, sondern auch verdünnte Salpetersäure (1 Thl. Säure von 1,3 spec. Gew. und 3 Thle. Wasser) bringt diesen Farbenwechsel hervor, während verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure ohne Einwirkung sind.

Vermischt man die Lösung des Hämatoidins in Chloroform oder Aether mit Weingeist und setzt dann NO_4 haltige Salpetersäure zu, so nimmt man weder eine blaue Färbung noch das prachtvolle Farbenspiel des Bilirubins wahr, die gelbe Lösung wird nur entfärbt.

Leider reichte das von mir gewonnene Hämatoidin nicht weiter, als zur Feststellung seiner Eigenschaften; eine Analyse haben wir von Herrn Prof. Städeler zu erwarten.

Man erkennt leicht, dass Hämatoidin und Bilirubin durchaus verschiedene Körper sind, indess dürfte es doch erwünscht sein, einige der Haupteigenschaften und Unterscheidungszeichen hier kurz zusammenzustellen.

Bilirubin und Hämatoidin haben nicht nur verschiedene Form und Farbe, sondern auch wesentlich verschiedene chemische Eigenschaften. Während das erstere die Eigenschaften einer schwachen Säure besitzt und sich mit Basen in festen Verhältnissen vereinigt, ist das letztere ein ziemlich indifferenter Körper.

Bilirubin löst sich in Schwefelkohlenstoff mit goldgelber, Hämatoidin mit flammend rother, oder bei sehr grosser Verdünnung mit orangerother Farbe.

Digitized by Google

Bilirubin ist in Aether unlöslich, Hämatoidin leichtlöslich.

Bilirubin ist in den Alkalien leichtlöslich, Hämatoidin unlöslich.

Wird eine Bilirubinlösung in Chloroform mit Ammoniak oder Natron geschüttelt, so wird es dem Chloroform vollständig entzogen, das Chloroform wird farblos und die alkalische Flüssigkeit gelb. Hämatoidin wird der Chloroformlösung durch Alkalien nicht entzogen, sie bleibt also gelb. — Dieses Verhalten bietet nicht nur ein Mittel, um beide Stoffe in leichter Weise zu unterscheiden, sondern auch zu trennen, selbst wenn sie in kleinster Menge zusammen vorkommen sollten.

Bilirubin zeigt, auch wenn es nur spurweise vorhanden ist, in weingeisthaltigen Lösungen auf Zusatz von NO_4 haltiger Salpetersäure ein prachtvolles Farbenspiel von grün, blau, violett, roth und gelb, während eine gleiche Hämatoidinlösung nur einfach entfärbt wird.

Bei physiologischen Untersuchungen dürfte am häufigsten der Fall vorkommen, dass das Hämatoidin in so kleiner Menge auftritt, dass es unmöglich wird, es von dem beigemengten Fett zu trennen. In diesem Falle kann man das gelbe Fett mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure oder NO_4 haltiger Salpetersäure in einer Porzellanschale zerrühren, es tritt dann eine bald wieder verschwindende blaue bis schmutzig blaue Färbung ein, selbst wenn nur sehr wenig Hämatoidin vorhanden ist. Verdünnte Säuren verändern die gelbe Farbe des Fettes nicht.

III. Notiz über den Farbstoff des Eigelbs.

Von

G. Städeler.

Nach Chevreul soll der Dotter der Hühnereier zwei Farbstoffe enthalten, einen röthlichen eisenhaltigen und einen gelben, den er mit dem Farbstoff der Galle verglich. Der erste soll in Aether schwerer löslich sein als der letzte. Nähere Angaben über Isolirung und Eigenschaften dieser Farbstoffe

Digitized by Google

fehlen gänzlich, und es dürfte selbst die Frage, ob das Eigelb nur einen oder mehrere Farbstoffe enthalte, noch nicht genügend beantwortet sein. Einige Versuche, welche ich mit dem Farbstoff der Eier anstellte, bezweckten nur eine Vergleichung desselben mit dem Gallenfarbstoff, und ich theile das Resultat meiner Versuche in Kürze mit.

Wird nicht coagulirter Dotter von Hühnereiern mit Aether geschüttelt, so gehen Farbstoff und Fett in Lösung und man erhält beim Verdunsten eine gelb gefärbte Fettmasse, die beim Zerrühren mit NO_4haltiger Salpetersäure schmutzig blaugrün wird. Dieselbe Färbung bringt ein geringer Zusatz von conc. Schwefelsäure hervor, während ein Ueberschuss schmutzig braun bis braunroth färbt.

Erhitzt man das auf die angegebene Weise erhaltene Eieröl zur Verseifung des Fettes mit 5procentiger Natronlauge, so entwickelt sich ein unangenehmer fischthranähnlicher Geruch, und der verseiften Masse kann durch Schütteln mit Aether aller Farbstoff entzogen werden. Dieses Verhalten beweist schon, dass das Eigelb keinen Gallenfarbstoff enthält, denn die Verbindung des Bilirubins mit Natron ist in Aether unlöslich. — Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten ein tief goldgelb gefärbtes nicht oder nur schwer verseifbares Fett, das allmählich durch Abscheidung von Cholesterin zu einer butterweichen Masse erstarrt.

Dieses durch theilweise Verseifung gereinigte, farbstoffreichere Fett hat grosse Aehnlichkeit mit dem hämatoidinhaltigen Fett der Eierstöcke. Beim Zerrühren mit wenig concentrirter Salpetersäure wird es vorübergehend rein blau. In Aether und in Chloroform löst es sich mit goldgelber Farbe und NO_4haltige Salpetersäure entfärbt die vorher mit Weingeist vermischte Lösung ohne Farbenspiel. Mit Schwefelkohlenstoff erhält man eine orangefarbene Lösung, und wird die Chloroformlösung mit Ammoniak vermischt, so wird der Farbstoff dem Chloroform nicht entzogen.

Diese und andere Beobachtungen, die ich am Eieröl gemacht habe, scheinen dafür zu sprechen, dass der Farbstoff des Eigelbs Hämatoidin oder ein sehr nahe verwandter Körper ist. Die Krystallisation des Farbstoffs ist mir bis jetzt

Digitized by Google

nicht geglückt; man beobachtet bei sehr langem Stehen der gereinigten Fettmasse nur eine Concentration des Farbstoffs, es bilden sich tief roth gefärbte Partien, in denen man aber selbst bei 300facher Vergrösserung keine deutlichen Krystalle wahrnimmt. Das allmähliche Zähwerden des cholesterinhaltigen Fettes scheint die Krystallisation zu hindern.

IV. Ueber die chemischen Bestandtheile der Nebennieren.

Von

Dr. F. Holm.

Die Nebennieren sind schon einige Male Gegenstand chemischer Untersuchung gewesen, aber es ist nur wenig Zuverlässiges darüber bekannt geworden. Ich habe desshalb eine neue Untersuchung dieses Organs vorgenommen, und dabei dieselbe Methode benutzt, die von Städeler bei seinen Untersuchungen der thierischen Gewebe in Anwendung gebracht worden ist.

Ich sammelte die Nebennieren vom Rind täglich frisch im Schlachthause, reinigte sie von umgebendem Fett, zerrieb sie mit Glaspulver und vermischte den Brei mit etwa dem doppelten Vonlumen starkem Weingeist. Als ich 650 Grm. Nebennieren zusammen hatte, wurde das Ganze in gelinder Wärme digerirt, gepresst und filtrirt, der Weingeist im Wasserbade abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit mit neutralem essigsauren Blei gefällt. Dieser Bleiniederschlag wurde nicht näher untersucht. Die abfiltrirte Flüssigkeit war bräunlichgelb und der Rand des Filters färbte sich in Berührung mit Luft schön violett. Es wurde nun eine Fällung mit Bleiessig vorgenommen, nach 12stündigem Stehen der basische Bleiniederschlag gesammelt und das Filtrat mit essigsaurem Kupfer versetzt und zum Sieden erhitzt, wobei ein Niederschlag entstand, dem eine mässige Menge rothen Kupferoxyduls beigemengt war. Dieser Kupferniederschlag wurde von der unrein purpurfarbenen Flüssigkeit durch Filtration getrennt.

Um etwa vorhandene Harnsäure und Xanthin vollständig dem Gewebe zu entziehen, wurde nach der Behandlung mit

Digitized by Google

Weingeist noch eine Digestion mit Wasser bei 50° C. vorgenommen, und die erhaltene Flüssigkeit nach einander mit neutralem und mit basischem Bleiacetat, dann mit Kupferacetat behandelt. Das letzte Filtrat wurde beseitigt, ebenfalls der durch neutrales essigsaures Blei entstandene Niederschlag, der anfangs schleimig war, bei gelindem Erwärmen der Flüssigkeit aber zusammenging und sich gut abfiltriren liess. — Der basische Bleiniederschlag und der Kupferniederschlag wurden mit den beiden früher erhaltenen Niederschlägen vereinigt und zusammen untersucht. Die Untersuchung wurde auf bekannte Weise ausgeführt.

1) *Bas. Bleiniederschlag.* Er enthielt keine Harnsäure und lieferte eine reichliche Menge Inosit, der durch süssen Geschmack, Leichtlöslichkeit, Unfällbarkeit durch kohlensaures Ammoniak, Krystallform und Verhalten gegen Salpetersäure, Chlorcalcium und Ammoniak leicht zu erkennen war.

2) *Kupferniederschlag.* Er war frei von Xanthin und enthielt ziemlich viel Hypoxanthin, leicht löslich in verdünnter Salzsäure, beim Verdunsten ein in Nadeln krystallisirendes Salz gebend, das mit Kohle entfärbt und mit Ammoniak zur Trockne verdampft, nach dem Ausziehen mit Wasser schwach gelb gefärbtes Hypoxanthin hinterliess. Dieses in verdünnter Salpetersäure gelöst und vorsichtig verdunstet, hinterliess einen kaum gelblichen Fleck, der bei stärkerem Erhitzen rein citrongelb und beim Befeuchten und Erwärmen mit Natronlauge prächtig purpurfarben wurde.

3) *Filtrat.* Es besass, wie schon erwähnt, eine schmutzige Purpurfarbe. Es wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach Entfernung der abgeschiedenen Schwefelmetalle im Wasserbade eingedampft. Dabei schied sich der vorhandene Farbstoff als violette Haut ab. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit lieferte bei der weiteren Verarbeitung Taurin. Ausserdem wurden bei der mikroskopischen Prüfung Kügelchen in ganz geringer Zahl wahrgenommen, die möglicher Weise Leucin sein konnten. Es liess sich davon nicht so viel gewinnen, um es durch Reactionen zu prüfen. — Dieses Resultat schliesst sich dem von Neukomm erhaltenen an, welcher angiebt, in den Nebennieren bei Bright'scher Krankheit etw:

Digitized by Google

Leucin beobachtet zu haben. Nach Seligsohn enthalten die Nebennieren kein Leucin, nach Virchow kommt es darin in grösserer Menge vor.

Der violette Farbstoff, welcher sich während des Verdampfens des Filtrats abgeschieden hatte, war unlöslich in Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Alkalien nahmen nur eine sehr geringe Menge davon auf, wahrscheinlich nur eine Verunreinigung, denn das Filtrat war schmutzig gelb, während der ungelöste Farbstoff seine Farbe nicht verändert hatte. Er war leicht löslich in Wasser, das durch irgend eine Mineralsäure angesäuert war; auch in mässig verdünnter Essigsäure löste er sich beim Kochen. Die Lösungen in Säuren sind gelb und durch Zusatz von Ammoniak scheidet sich die ganze Menge des Farbstoffs in violetten Flocken wieder ab. Der Farbstoff hat also die Eigenschaften einer schwachen Base. Leider war die Ausbeute zu gering, um ihn einer gründlichen Untersuchung unterwerfen zu können, was ich um so mehr bedaure, da es dieser Farbstoff sein dürfte, welcher in der Addison'schen Krankheit die Bronzefärbung der Haut veranlasst. Nach Arnold soll der Farbstoff der Nebennieren durch Bleiacetat fällbar sein; nach meiner Beobachtung scheint indess das Organ nur ein Chromogen zu enthalten, das durch Oxydation in den Farbstoff übergeht. Hierfür spricht die nur gelbe Färbung des weingeistigen Auszuges, der in Berührung mit Luft und Licht sich röthet, und nach der Fällung mit Bleiacetat, also bei Gegenwart freier Säure, bei reichlichem Sauerstoffzutritt sich violett färbt. — Die vollständige Umwandlung des Chromogens in Farbstoff erfolgte bei meiner Untersuchung erst beim Kochen der Lösung mit Kupferacetat. Das Kupferoxyd gab dabei einen Theil seines Sauerstoffs ab und ging in Oxydul über.

Digitized by Google

XXIII.

Ueber die Identität des Cholins und des Neurins.

Von

Dr. W. Dybkowsky aus Kiew.

Vergangenen Herbst habe ich im Laboratorium meines Freundes Huppert in Leipzig, dem ich hier zugleich für die meiner Untersuchung bewiesene Theilnahme meinen wärmsten Dank ausspreche, eine Vergleichung des Cholins und Neurins vorgenommen, zu welcher mich die grosse Aehnlichkeit der Eigenschaften beider Körper veranlasste. Wenn ich nun auch, durch äussere Verhältnisse gezwungen, die Untersuchung bis jetzt nicht zum völligen Abschluss bringen konnte, so bin ich doch zu der haltbaren Ueberzeugung gelangt, dass beide Körper in der That nicht verschieden sind.

Ich will zunächst wiederholen, was bis zum Beginn meiner Untersuchung über diese beiden Substanzen bekannt war, woraus sich die Berechtigung meiner Ansicht ergeben wird. Hierauf will ich die von mir gemachten Beobachtungen aufzählen.

Das Cholin ist schon 1849 von A. Strecker entdeckt und später*) genau beschrieben worden. Für die Gewinnung desselben aus der Rindsgalle giebt er folgendes Verfahren an. Frische Ochsengalle wird durch Kochen mit Barytwasser zersetzt, die Cholsäure und der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt, das Filtrat unter Zusatz von Schwefelsäure zur Vertreibung der Salzsäure eingedampft, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, die Lösung verdunstet, zur Vertreibung des Ammoniaks mit Bleioxydhydrat gekocht, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, eingedampft, der Rückstand in Weingeist gelöst und nun das Cholin nach Zusatz von Salzsäure mit Platinchlorid gefällt. Das Verfahren, nach welchem Strecker das Cholin aus der Schweinsgalle gewann, ist noch umständlicher als das eben angeführte. Im Wesentlichen ist es dieses. Die mit Salzsäure gefällte Galle wurde

*) A. Strecker, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1862, **123**, 353.

Digitized by Google

eingedampft, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, der Rückstand, welchen diese Lösung beim Eindampfen liess, mit Wasser extrahirt, die Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, zur Lösung Aether gesetzt und der entstehende Niederschlag wiederholt mit Aether behandelt. Die in Aether unlösliche schmierige Masse zog Strecker darauf wieder mit absolutem Alkohol aus und kochte die Lösung nach Vertreiben des Alkohols mit Bleioxydhydrat. Dann wurde weiter wie bei der Rindsgalle verfahren.

Ich hebe hier hervor, dass in beiden Fällen die ganze Galle oder wenigstens die Theile derselben, welche das Cholin lieferten, mit starken Basen (Baryt und Bleioxydhydrat oder letzterem allein) längere Zeit gekocht wurden.

Das Cholin fiel bei Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid zur alkoholischen Lösung in gelben Flocken, welche sich leicht in Wasser lösten und durch Zusatz von Alkohol wieder gefällt wurden. Die wässerige Lösung hinterliess beim Verdunsten orangegelbe dünne Blättchen, welche, abgesehen von der Farbe, Gypskrystallen glichen; aus der Rindsgalle wurde das Platinsalz des Cholins nach demselben Verfahren in sehr schön ausgebildeten tafelförmigen Krystallen erhalten.

Aus der wässerigen Lösung des Platinsalzes wurde das Platin durch Schwefelwasserstoff abgeschieden; beim Verdunsten hinterliess das Filtrat einen syrupartigen Rückstand, der selbst nach langem Stehen nicht oder wenigstens nicht deutlich krystallisirte. Hoppe-Seyler*) erhielt das salzsaure Cholin als strahlig krystallinische, dem Harnstoff ähnliche Masse, als er den Syrup über Schwefelsäure stehen liess; an der Luft zerflossen diese Krystalle wieder. Strecker hat auch das schwefelsaure, das kohlensaure, salpeter- und oxalsaure Salz dargestellt, ohne eines derselben krystallisirt zu erhalten; das schwefelsaure Salz ist in absolutem Alkohol schwer löslich, leicht in verdünntem Weingeist; das kohlen-

*) Hoppe-Seyler, Handbuch der phys. u. path. chem. Analyse, 2. Aufl., 1865, p. 123.

Digitized by Google

saure Cholin reagirt stark alkalisch, ist zerfliesslich und löst sich leicht im Alkohol. Aus dem salzsauren Cholin erhielt Hoppe-Seyler die freie Basis durch Behandeln des Salzes mit Silberoxydhydrat; die Lösung enthielt einen scharf alkalisch reagirenden Syrup, der etwas Silberoxyd gelöst enthielt und sich beim Abdampfen zersetzte. Die Analysen des Platinsalzes führten Strecker zu der Formel $\mathrm{C_5H_{13}N\Theta,HCl + PtCl_2}$, nach welcher dem Cholin selbst die Formel $\mathrm{C_5H_{13}N\Theta}$ zukäme; Strecker vermuthet, das Cholin sei Amylenoxyd-Ammoniak oder Aethylenoxyd-Trimethylamin; A. Würtz*) hält es für identisch oder isomer mit dem Monoxamylen-Ammoniak.

Zur Darstellung des Neurins schlug O. Liebreich**) einen doppelten Weg ein. Es wird entweder Protagon mit concentrirtem Barytwasser gekocht, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt, das Filtrat concentrirt, mit Bleiessig die Glycerinphosphorsäure ausgefällt, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Essigsäure durch Eindampfen des Filtrats mit Oxalsäure und diese durch Digestion der wässerigen Lösung des Rückstandes mit kohlensaurem Baryt entfernt. Die stark alkalische Flüssigkeit neutralisirt man dann genau mit Salzsäure, dampft sie bis zum Syrup ein, setzt Platinchlorid zu und übergiesst das Gemenge mit absolutem Alkohol, wobei ein hell- bis orangegelber Niederschlag von kleinen mikroskopischen Nadeln fällt, den man mit absolutem Alkohol wäscht. Aus Wasser krystallisirte das Platinsalz in sechsseitigen, über einander geschobenen Tafeln, ähnlich dem salpetersauren Harnstoff. — Oder man concentrirt die Flüssigkeit, welche man beim Kochen des Protagons mit Barytwasser erhalten hat, erst bei gelinder Wärme, dann im Vacuum über Schwefelsäure, filtrirt dann sich etwa abscheidenden phosphorsauren oder kohlensauren Baryt ab, extrahirt den Rückstand mit absolutem Alkohol, bringt die Lösung zur Syrupsconsistenz und behandelt sie wie den nach der ersten Methode erhaltenen Auszug.

Das salzsaure Neurin, welches Liebreich aus der mit

*) A. Würtz, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1862, **121**, 228.

) O. Liebreich, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1865, **134, p. 35—37.

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff behandelten Lösung des salzsauren Neurin-Platinchlorids erhielt, krystallisirte in feinen seideglänzenden, ungemein hygroskopischen Nadeln. Beim Einleiten von Kohlensäure in eine alkoholische Neurinlösung trübt sich die Flüssigkeit, doch bleibt die Reaction derselben immer alkalisch. Versetzt man die alkoholische Lösung des Neurins mit Schwefelsäure, so entsteht anfangs ein Niederschlag, der sich in mehr Schwefelsäure wieder löst; es scheint demnach das einfach schwefelsaure Neurin in Alkohol schwerer löslich zu sein, als das saure schwefelsaure Salz. Nach der Analyse, welche Liebreich vom Platinsalz dieser Basis gemacht hat, stellt er für dieselbe die Formel $C_5H_{13}NO$ auf; das Neurin unterschiede sich somit von dem Cholin in seiner Zusammensetzung nur durch einen Mindergehalt von O.

Ich habe die Darstellung beider Basen abgekürzt. Um Cholin zu gewinnen, dampfte ich Galle zur Trockene ein, löste den Rückstand in Alkohol und fällte die Lösung mit Aether. Um den klebrigen Niederschlag gut zu extrahiren, habe ich ihn wiederholt unter der alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit zerrührt. Von der Flüssigkeit, welche die Muttersubstanz des Cholins enthält, wurde dann der Alkohol und Aether abdestillirt und der Rückstand mit Barytwasser gekocht. Nach diesem Verfahren ist man nicht genöthigt, alle Gallensäure zu zersetzen, sondern erhält diese in der Form, in welcher sie ursprünglich in der Galle enthalten ist; ein anderer Vortheil ist der, dass man nur eine verhältnissmässig kleine Menge Substanz mit Barythydrat zu kochen braucht, und somit bequemer und ohne Verbrauch von viel Barythydrat zum Ziele gelangt. Wenn man die Flüssigkeit 12—24 Stunden im Sieden erhalten hat, wird der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat auf ein kleines Volumen gebracht, aber nicht völlig eingetrocknet; die Flüssigkeit fällt man dann nach und nach mit absolutem Alkohol, den man darauf abfiltrirt, und noch 1 oder 2 Mal durch eine neue Portion ersetzt. Ist der durch Alkohol erzeugte Niederschlag locker und nicht zusammengeklebt, so erschöpft man auf diese Weise die Substanz völlig; der zusammengeklebte Niederschlag oder der trockene spröde Rückstand der ursprüng-

Digitized by Google

lichen wässerigen Lösung giebt auch an siedenden Alkohol nur schwierig alles Cholin ab. Den alkoholischen, alkalisch reagirenden Auszug säuert man mit Salzsäure an, worauf sich sofort Taurin krystallinisch abscheidet; man thut gut, die Flüssigkeit einen Tag in der Kälte stehen zu lassen und jetzt schon Aether zuzusetzen, wenn man sich desselben mit zur Ausfällung des salzsauren Cholin-Platinchlorids bedienen will. Die vom Taurin abfiltrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Platinchlorid einen gelben flockigen Niederschlag, welcher auf Zusatz von Aether (wenn sie nicht schon welchen enthält) noch erheblich zunimmt. Unter dem Mikroskop erweist sich dieser Niederschlag als amorph; wird er auf dem Objectträger in Wasser gelöst und die Lösung unter dem Deckglas der Verdunstung überlassen, so krystallisiren orangegelbe zackige Nadeln neben hellgelben oktaëdrischen Krystallen aus. Den Niederschlag wäscht man mit Aether-Alkohol, löst ihn in heissem Wasser, lässt die Lösung erkalten, filtrirt die gelbbraune flockige, klebrige Substanz ab, welche sich beim Erkalten abscheidet und concentrirt die Flüssigkeit vorsichtig in der Wärme, bis sie eine dunkel orangerothe Farbe angenommen hat und die Krystallisation am Rande der Schale beginnt; bei zu starker Erhitzung des nicht von Flüssigkeit bedeckten Randes der Schale schwärzt sich die an ihm haftende Substanz und die Flüssigkeit entwickelt den Geruch nach Trimethylamin. Die concentrirte Flüssigkeit bringt man im Vacuum über Schwefelsäure vollends zur Krystallisation. Es scheiden sich dabei stets zweierlei Krystalle ab: lange breite, wenn frei krystallisirt, zweiseitig zugespitzte, sechsseitige orangerothe dünne Tafeln, deren schmale Flächen gebrochen sind, selten einigermaassen gut ausgebildet; sie sind in der Regel auf die breite Fläche gekrümmt, selbst, wenn man in einer Schale mit ebenem Boden concentrirt hat, winklig gebrochen. Ausser diesen sind noch in grösserer oder geringerer Menge zwischen den beschriebenen und auf ihnen selbst gelbe oktaëdrische Krystalle vorhanden. Diese letzteren lösen sich schwerer in kaltem Wasser, als das salzsaure Cholin-Platinchlorid, und man kann sie von diesem dadurch trennen, dass man die gesammte Krystallmasse mit wenig kaltem Wasser zerrührt, bis

Digitized by Google

nahezu alles Cholinsalz gelöst ist und die Lösung von dem Krystallpulver abfiltrirt. Ueber Schwefelsäure im Vacuum krystallisirt das Cholinsalz dann wieder aus. Es gelingt aber nur sehr schwer, das Cholinsalz völlig frei von den anderen Krystallen zu erhalten, da sie selbst dann immer wieder auftreten, wenn man nur die schönsten Krystalle des salzsauren Cholin-Platinchlorids ausgelesen und gelöst hat. Die oktaëdrischen Krystalle sind ein Zersetzungsproduct des salzsauren Cholin-Platinchlorids, welches um so leichter entsteht, je länger das Cholinsalz hohen Temperaturen ausgesetzt war und je länger es im Vacuum über Schwefelsäure verweilt hat.

Das Neurin wurde so erhalten, dass frische, von den Häuten und den anhaftenden Blutgerinnseln befreite Ochsengehirne durch ein feines Sieb gerieben und der Brei nach Zusatz von Wasser mit Aether ausgezogen wurde. Die stark gelbe ätherische Lösung wurde vom Aether befreit und der Rückstand mit Barythydrat gekocht, die Lösung aber genau so behandelt, wie die entsprechende vom Cholin. Wurde der Rückstand der eingedampften Flüssigkeit mit Alkohol nicht in der Kälte ausgezogen, sondern ausgekocht, so schied sich häufig ein amorphes weisses Pulver ab, welches das Filtriren ungemein erschwerte, wenn man es sich nicht vorher absetzen liess. In allen übrigen Punkten verhielt sich die Neurinlösung genau so, wie die Cholinlösung, so dass wörtlich von ihr dasselbe gilt, was von der Cholinlösung bereits gesagt wurde. Fand irgend ein Unterschied statt, so ist es allenfalls der, dass das Neurin vielleicht mehr von dem Zersetzungsproduct liefert, dessen Platinverbindung in Oktaëdern oder anderen vom Würfel ableitbaren Formen krystallisirt. Die gestreckten sechsseitigen Tafeln des salzsauren Neurin-Platinchlorids sind denen des entsprechenden Cholinsalzes zum Verwechseln ähnlich. Auch das übrige Verhalten beider Substanzen ist in jedem Punkte übereinstimmend.

Das Wichtigste, was zuerst erörtert werden musste, war die Feststellung der Formel des Neurins, und ich habe deshalb eine Anzahl Analysen mit dem salzsauren Neurin-Platin-

Digitized by Google

chlorid ausgeführt. Zu den Verbrennungen wurden die schönsten Krystalle verwendet, die so gut wie völlig frei von ihrem Zersetzungsproduct waren; nur hie und da zeigten sie sich bei der mikroskopischen Besichtung mit kleinen gelben Oktaëdern besetzt.

Das salzsaure Neurin-Platinchlorid enthält kein Krystallwasser. Bei 100—110° wurde seine Farbe etwas matter, verlor die Substanz aber Nichts an Gewicht.

Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und Sauerstoff ausgeführt; dem Kupferoxyd war metallisches Kupfer und chromsaures Blei vorgelegt. — Das Ammoniak wurde stets als Platinsalz bestimmt.

I. 0,2955 Grm. gaben 0,1252 Grm. Wasser und 0,2077 Grm. Kohlensäure.

II. 0,2811 Grm. gaben 0,1202 Grm. Wasser und 0,1967 Grm. Kohlensäure.

III. 0,2994 Grm. gaben 0,1269 Grm. Wasser und 0,2137 Grm. Kohlensäure.

IV. 0,3366 Grm. gaben 0,1432 Grm. Wasser und 0,2390 Grm. Kohlensäure.

V. 0,4884 Grm. gaben beim Glühen mit Natronkalk u. s. w. 0,3471 Platinsalz, welches beim Glühen für sich 0,1496 Grm. Platin hinterliess.

VI. 0,4608 Grm. gaben beim Glühen mit Natronkalk 0,1442 Grm. Platin.

VII. 0,3649 Grm. gaben beim Glühen mit Natronkalk 0,1212 Grm. Platin.

VIII. 0,3401 Grm. hinterliessen beim Glühen für sich 0,1091 Grm. Platin.

IX. 0,3090 Grm. hinterliessen beim Glühen für sich 0,0985 Grm. Platin.

X. 0,2940 Grm. hinterliessen beim Glühen für sich 0,0945 Grm. Platin.

Aus diesen Analysen ergiebt sich für das salzsaure *Neurin*-Platinchlorid dieselbe Formel wie für das salzsaure *Cholin*-Platinchlorid $C_5H_{13}NO,HCl + PtCl_2$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Digitized by Google

			Ber.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Kohlenstoff	5	60	19,39	19,17	19,08	19,46	19,36	—	—	—	—	—	—
Wasserstoff	14	14	4,52	4,70	4,75	4,71	4,72	—	—	—	—	—	—
Stickstoff .	1	14	4,52	—	—	—	—	4,34	4,43	4,70	—	—	—
Sauerstoff .	1	16	5,17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Platin . .	1	99	31,99	—	—	—	—	—	—	—	32,08	31,69	31,98
Chlor . .	3	106,5	34,41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		309,5	100,00										

Ich habe die Analysen des Cholins von Strecker und des Neurins von Liebreich nochmals berechnet und die Resultate zum Vergleich mit den von mir erlangten in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Cholin nach Strecker*)								Neurin nach Liebreich**)			
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	19,33	—	—	19,70	—	—	—	—	19,72	—	—	—
Wasserstoff	4,50	—	—	4,51	—	—	—	—	5,28	—	—	—
Stickstoff .	—	—	4,61	—	—	—	—	4,12	—	4,33	—	—
Platin . .	—	31,58	—	—	31,95	31,99	31,50	—	—	—	33,27	—
Chlor . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35,45

Vom salzsauren Cholin-Platinchlorid habe ich nur eine Platinbestimmung gemacht; beim Glühen für sich hinterliessen 0,1857 Grm. Substanz 0,0595 Grm. Platin = 32,04 p.C.

Aus einer Vergleichung meiner Analysen mit denen von Strecker ergiebt sich eine hinreichend nahe Uebereinstimmung, um für das Cholin und Neurin die gleiche Zusammensetzung annehmen zu können. Dagegen weichen die von Liebreich erlangten Resultate wesentlich von denen Strecker's und den meinigen ab; noch weniger aber stimmen sie mit der von Liebreich vorgeschlagenen Formel überein, denn $C_5H_{13}N,HCl + PtCl_2$ fordert 20,44 Kohlenstoff, 4,77 Wasserstoff, 4,78 Stickstoff, 33,71 Platin und 36,29 Chlor. Warum Liebreich so abweichende Zahlen gefunden hat, erklärt sich wohl daraus, dass er keine reine Substanz zu den Analysen verwendet zu haben scheint; die leichte Zersetzbarkeit des salzsauren Neurin-Platinchlorids ist ihm ganz entgangen; aus den Bemerkungen, welche er zu den Analysen macht, ist nicht ersichtlich, wie er sich der Reinheit seiner Substanz versichert hat. Er bemerkt bloss, obgleich er nur die vorliegen-

*) Analyse VII und VIII von Dr. Hermann ausgeführt.

**) Es wurden nicht, wie Ann. a. a. O. p. 36 steht 0,3056 Grm. Platinsalz verbrannt, sondern, nach einer Correctur des Vf's., 0,3456 Grm.

Digitized by Google

den Analysen besitze, führe er sie doch an, weil die *Uebereinstimmung des Procentgehalts* (die Summe der von ihm gefundenen einzelnen Bestandtheile macht 98,05) für die Genauigkeit der Analyse und die *Reinheit der Substanz* zu sprechen *scheine.* Man ersieht hieraus, dass Liebreich selbst nur wenig Gewicht auf seine Analysen gelegt hat.

Baeyer*), welcher zuletzt Untersuchungen über das Neurin veröffentlicht hat, erhielt die Platinverbindung desselben beim Verdunsten eines Gemisches von salzsaurem Neurin und Platinchlorid im Vacuum in grossen prismatischen Krystallen von *gelber* Farbe. Aus der wässerigen Lösung wurde das Platinsalz durch Alkohol in gelben körnigen Krystallen gefällt. Aus diesen Angaben geht hervor, dass auch Baeyer keine reine Substanz in den Händen gehabt hat, denn das Platinsalz des reinen Neurins ist nicht gelb, sondern orangeroth; von gelber Farbe dagegen ist das Zersetzungsproduct desselben, das in der Regel in mikroskopischen Oktaëdern auftritt, welche sich aber auch unter Umständen so aneinander anreihen, dass man einen prismatischen Krystall vor sich zu haben glauben könnte; doch kann man sich leicht überzeugen, dass dieser scheinbare Krystall leicht wieder zu Oktaëdern zerbröckelt. Aus wässeriger Lösung fällt salzsaures Neurin-Platinchlorid auf Zusatz von Alkohol auch nicht in gelben körnigen Krystallen, sondern in gelben amorphen Flocken, dagegen jenes Zersetzungsproduct krystallinisch. Baeyer ist daher völlig im Rechte, wenn er glaubt, dass das von ihm dargestellte und analysirte Neurin wahrscheinlich ein Gemenge von mehreren Substanzen gewesen sei.

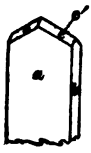
Endlich kann ich für die Identität des Cholins und Neurins noch den werthvollen Beweis anführen, dass die Krystalle der Platinsalze beider Körper demselben System angehören. Herr Prof. Naumann theilte mir hierüber Folgendes mit:

„Die mir zur Untersuchung übergebenen Krystalle, sowohl das Cholin als das Neurin sind klein, dünn und sehr zerbrechlich; ihre Flächen sind meist uneben, mit Ausnahme

*) Baeyer, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1866, 140, 307.

Digitized by Google

der Pyramidenflächen *c*, welche glatt und ziemlich glänzend erscheinen.


Cholin

Neurin

Nur an *einem* der Cholinkrystalle war es mir möglich, bei Lampenlicht eine approximative Messung auszuführen, welche erkennen liess, dass die Pyramide *c* eine rhombische Pyramide ist, wodurch denn die Cholinkrystalle in das rhombische System verwiesen werden; ich fand

den Winkel $c : c = 128^0$

den Winkel $c : c' = 121^0$

Nehmen wir die Pyramide *c* als Grundform *P*, so ist

$$a = \infty\breve{P}\infty, \text{ und } b = \infty\breve{P}\infty.$$

Die Neurinkrystalle erscheinen etwas anders, indem an ihnen *unter* den Pyramidenflächen noch ein sehr scharfes Brachydoma *i* auftritt, wodurch sie oft ein spiesiges Ansehen erhalten; auch sind die Flächen *c* noch kleiner und meist unvollzählig vorhanden, so dass man bisweilen glauben könnte, einen monoklinischen Krystall vor sich zu haben. Ungeachtet vieler Mühe ist es mir nur einmal gelungen, den Winkel $c : c'$ ungefähr mit 121^0 zu bestimmen.

Die Identität der beiderlei Pyramiden *c* wird jedoch dadurch sehr wahrscheinlich, dass ihre correlaten Flächen im Sonnenlichte *gleichzeitig* spiegelten, als ich einen Cholin- und einen Neurin-Krystall dicht neben einander in möglichst paralleler Stellung auf einen Wachsstängel aufgeklebt hatte, und sie in der Sonne spiegeln liess.

Die Flächen *i* sind sehr uneben, so dass ihre gegenseitige Neigung nur unter dem Fadenkreuze eines Mikroskopes zu 14—16° bestimmt werden konnte; was auf das Brachydoma $^{12}\breve{P}\infty$ oder $^{13}\breve{P}\infty$ zu verweisen scheint.

Glanz, Farbe und Pellucidität stimmen in den beiderlei Krystallen vollkommen überein."

Das Cholin ist in der Galle nicht präformirt enthalten. Versetzt man die ätherisch-alkoholische Flüssigkeit, aus welcher sich die gallensauren Salze abgeschieden haben, und die zur Darstellung des Cholins dient, nach dem Ansäuern durch Salzsäure mit Platinchloridlösung, so fällt eine kleine

Digitized by Google

Menge salzsaures Cholin-Platinchlorid aus. Destillirt man dann den Aether und Alkohol ab und kocht den Rückstand mit Barythydrat, so erhält man eine bei Weitem grössere Menge Cholin, die also nur durch das Kochen mit Barytwasser entstanden sein kann. Es liegt nun die Vermuthung nahe, dass das Cholin einen ähnlichen Ursprung hat, wie das Neurin, nämlich dass es sich aus dem im thierischen Organismus so allgemein vorkommenden Protagon bildet. Wiewohl es mir nicht gelungen ist, in dem Abdampfungsrückstand des ätherisch-alkoholischen Gallenauszugs auf Zusatz von Wasser oder von Ammoniak mit Bestimmtheit Myelin nachzuweisen (der Rückstand ist ganz homogen und trübt sich auf Zusatz von Wasser unter Abscheidung öliger Tropfen), so spricht doch für die Ansicht, dass das Cholin aus dem Protagon stamme, die Erfahrung, dass gleichzeitig mit dem Cholin ein in Wasser lösliches Barytsalz entsteht, das beim Glühen unter Entwicklung scharf riechender Dämpfe phosphorsauren Baryt hinterlässt. Das lösliche Barytsalz dürfte demnach glycerinphosphorsaurer Baryt gewesen sein. Ich habe den Gegenstand nicht weiter verfolgt, weil Strecker*) in der mit Barythydrat gekochten Galle mit aller Sicherheit schon den glycerinphosphorsauren Baryt nachgewiesen hat, von welchem er vermuthet, dass er mit den gleichzeitig gebildeten Fettsäuren von einem dem Lecithin entsprechenden Körper herrühre, den Gobley in der Ochsengalle nachgewiesen hat. Nach den Untersuchungen von Liebreich unterliegt es aber keinem Zweifel, dass dieses „phosphorhaltige Fett“ ein Abkömmling des Protagons, mit seinen Zersetzungsproducten verunreinigtes Protagon ist. Wenn somit erwiesen ist, dass der allergrösste Theil des Cholins aus Protagon entspringt, so bin ich auch nicht geneigt, die verhältnissmässig sehr kleine Menge Cholin, welche sich in dem ätherisch-alkoholischen Auszug der Galle nachweisen lässt, als vorgebildet zu betrachten. Ich finde vielmehr die Annahme richtiger, dass sich auch dieses Cholin beim Eindampfen der Galle aus dem so leicht zersetzbaren Protagon gebildet hat. Ist diese An-

*) Strecker, a. a. O., p. 359.

Digitized by Google

nahme richtig, so würde hieraus folgen, dass ein Theil des Protagons, das einen der wichtigsten Bestandtheile thierischer Gewebe ausmacht, durch die Leber ebenso unverändert abgeschieden würde, wie es mit der Pflanzennahrung in den thierischen Organismus gelangt; in dieser Hinsicht würde also das Protagon dem Cholesterin gleich zu stellen sein.

Meine Untersuchungen über die Salze und die Zersetzungsproducte des Cholins und Neurins, welche ich vornahm, um weitere Anhaltspunkte für die Vergleichung beider Substanzen zu erhalten, habe ich noch nicht zum völligen Abschluss bringen können, doch glaube ich schon jetzt auch hier ein gleiches Verhalten beider Körper behaupten zu dürfen. Ich gedenke, die genaueren thatsächlichen Beweise später beizubringen.

XXIV.

Ueber die wichtigsten Orseilleflechten.

Diesen noch etwas dunkeln Gegenstand hat O. Hesse durch neue Untersuchungen aufzuhellen versucht. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 22.)

In der letzten Zeit verwendet man zur Bereitung der Orseille vorzugsweise zwei Arten Roccella, die aus Südamerika (Lima, Valparaiso) Afrika (Angola, Zanzibar, Mozambique, Benguela, Cap Vert und Madagascar) und Ostindien (Ceylon, Batavia) zu uns kommen. Von diesen hat der Vf. alle mit Ausnahme von Valparaiso-, Benguela- und Batavia-Flechten untersucht. Sie waren entweder *Roccella fuciformis* (Acharius) mit bandförmigem verästelten Thallus oder *Roccella tinctoria* (de Candolle) mit pfriemförmigem, stielrunden, wenig verästelten Thallus. Die *Rocc. fucif.* umfasst die Flechten von Lima, Angola, Mozambique, Zanzibar und Ceylon, die *Rocc. tinct.* nur die Capverdische. Die zahlreichen Versuche des Vfs. haben ihm das Resultat geliefert, dass die *Rocc. fucif.* nur Erythrin und die *Rocc. tinct.* nur Lecanorsäure als farbeerzeugenden Stoff enthalte.

Ueber die *Lecanorsäure* bemerkt der Vf., dass ihre Dar-

Digitized by Google

stellung am besten gelingt, wenn man den ätherischen Auszug der Flechte abdestillirt, den grünlich-weissen krystallinischen Rückstand mit Kalkmilch löst, das Filtrat mit Schwefelsäure fällt und den ausgewaschenen Niederschlag in heissem Alkohol löst, aus welchem beim Erkalten die Säure in Prismen sich abscheidet. Diese behandelt man mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Aether, wobei eine fremde Verunreinigung zurückbleibt, verdunstet das Filtrat und krystallisirt die Säure noch einmal aus heissem Alkohol um.

Die bei 100° getrocknete Lecanorsäure hat die Zusammensetzung $C_{32}H_{14}O_{14}$, über Schwefelsäure getrocknet enthält sie noch 2 Atome H = 5,35 p.C. Die Analyse derselben bewerkstelligte der Vf. nach Lamparter's Verfahren (dies. Journ. **96**, 270) und erhielt für die bei 100° getrocknete Säure 123,59 p.C. kohlensauren Baryt, die Rechnung verlangt 123,9 p.C.

In Bezug auf die Löslichkeit der Säure in Aether fand der Vf. von Schunck sehr abweichende Zahlen, nämlich 1 Th. Säure bedarf bei 20° C. nur 24 Th. Aether (Schunck bei 15°,5 C. 80 Th.)

Bei 153° C. (corrigirt) schmilzt sie zu farblosem Liquidum, entwickelt aber bald Kohlensäure.

In Barytwasser gelöst und mit Kohlensäure behandelt erhält man eine neutrale Lösung von lecanorsaurem Baryt, die sich längere Zeit unzersetzt erhält und auf diese Art also eine Trennung des Erythrins von der Lecanorsäure gestattet. Mit überschüssigem Barytwasser gekocht, bis Salzsäure keinen gelatinösen Niederschlag mehr erzeugt, liefert die erkaltende Lösung Krystalle von Orsellinsäure.

Dibromlecanorsäure $C_{32}H_{12}Br_2O_{14}$ bildet sich bei Behandlung ätherischer Lecanorsäurelösung mit eben solcher von Brom. Aus Alkohol krystallisirt stellt sie kleine weisse Prismen dar, welche in Wasser unlöslich sind, mit Eisenchlorid purpurviolett, mit Chlorkalk blutroth sich färben und mit Barytwasser gekocht in kohlensauren Baryt, Brombaryum und eine gelbe Substanz zerfallen. Bei dem Schmelzpunkt 179° C. (corrigirt) zersetzt sich die Säure unter Kohlensäureentwickelung.

Tetrabromlecanorsäure $C_{32}H_{10}Br_4O_{14}$ entsteht, wenn zur ätherischen Lecanorsäurelösung Brom hinzugetröpfelt wird.

Digitized by Google

Sie bildet aus verdünntem Alkohol krystallisirt blassgelbe Prismen, die bei ca. 157° schmelzen, leicht in Alkohol, Aether, Ammoniak und Barytwasser sich lösen und sich gegen Eisenchlorid, Chlorkalk und kochendes Barytwasser wie die vorige Säure verhalten.

Erythrin. In Bezug auf die Darstellung desselben aus der bandförmigen Roccella bemerkt der Vf., dass es am besten nach Stenhouse gewonnen wird, nur muss man sich vorher überzeugen, dass auch aller Farbstoff aus der Kalklösung durch Kohlensäure fällt. Denn es findet sich oft eine andere Flechte (bis zu 16 p.C.) beigemengt, deren Farbstoff nicht durch Kohlensäure, wohl aber durch Salz- oder Schwefelsäure gefärbt wird. In solchem Fall müsste man also die Kalklösung durch Kohlensäure fällen, wie es auch der Vf. selbst in seinen früheren Versuchen ausführte.

Die neuen Analysen, welche der Vf. mit dem Erythrin aus Angola-, Zanzibar-, Madagascar-, Ceylon- und Lima-Flechten anstellte, führten übereinstimmend zu einer procentigen Zusammensetzung, die im Mittel aus allen 56,82 Kohlenstoff und 5,29 Wasserstoff betrug. Darnach nimmt nun der Vf. von seiner früheren Formel abgehend die jüngst von de Luynes (dies. Journ. **93**, 254) und von Lamparter (dies. Journ. **96**, 268) vorgeschlagene $C_{40}H_{22}O_{20}$ an. Damit stimmten auch die aus 100 Th. getrockneten Erythrins nach der Formel

$$C_{40}H_{22}O_{20} + 4\dot{H} = \underbrace{C_8H_{10}O_8}_{\text{Erythrit}} + 2\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin}} + C_2O_4$$

erhaltenen Mengen kohlensauren Baryts gut überein. Der Versuch ergab aus 6 Proben im Mittel 93,31 $\dot{B}a\ddot{C}$, die Rechnung verlangt 93,36. Mittelst dieses Verfahrens lässt sich auch der Erythringehalt der Flechten einfach ermitteln, weil in ihnen kein anderer Stoff vorhanden ist, der an Baryt Kohsensäure abgiebt.

Der Krystallwassergehalt des lufttrockenen Erythrins ist 3 Aeq. Davon verliert es 2 im Exsiccator, das dritte bei 100°.

Das Bleisalz hat die Formel $C_{40}H_{19}Pb_3O_{20} + 3\dot{H}$ und das Bromerythrin wird nun Tribromerythrin $C_{40}H_{19}Br_3O_{20} + 3\dot{H}$,

Digitized by Google

obwohl die analytischen Daten mit der früher vom Vf. gegebenen Formel $C_{56}H_{26}Br_7O_{28} + 4\dot{H}$ besser übereinstimmen.

Beimengungen fremder Substanzen bewirken es, dass das Erythrin schon bei 137° Kohlensäure entwickelt oder dass es schon bei viel niedrigerer Temperatur schmelze, wie z. B. Lamparter's β Erythrin bei 115°.

Die Zersetzung des Erythrins durch kochenden Alkohol in Pikroerythrin und Orsellinäther ($C_{40}H_{22}O_{20} + C_4H_6O_2 = C_{24}H_{16}O_{14} + C_{16}H_7(C_4H_5)O_8$) ist, wenn der Alkohol wasserhaltig, von einer nebenbei laufenden begleitet, welche sich durch die Gleichung $C_{40}H_{22}O_{20} + 2\dot{H} = C_{24}H_{16}O_{14} + C_2O_4 + C_{14}H_8O_4$ ausdrückt.

Durch Amylalkohol wird das Erythrin nicht (nach Stenhouse) in harzige Massen, sondern in zwei gut krystallisirende Verbindungen, nämlich Pikroerythrin und orsellinsaures Amyl zerlegt.

Von Aether bedarf 1 Th. Erythrin zu seiner Lösung 328 Th. bei + 20° C.

Pikroerythrin. Zu seiner Darstellung empfiehlt der Vf. jetzt die Anwendung des Amylalkohols, mit welchem das Erythrin einige Stunden lang gekocht wird. Darauf destillirt man einen Theil des überschüssigen Fuselöls ab und entfernt den anderen durch Kochen mit Wasser, wobei der orsellinsaure Amyläther als fast farbloses Oel sich abscheidet. Aus dem Filtrat krystallisirt reines Pikroerythrin in seideglänzenden farblosen Prismen, die aus $C_{24}H_{16}O_{14} + 6\dot{H}$ bestehen, und ihr Wasser leicht verlieren, wobei sie zu weissem Pulver zerfallen.

Ob Menschutkin's Substanz $C_{26}H_{16}O_{12}$ mit dem Pikroerythrin in Zusammenhang steht, klärte ein Versuch nicht auf.

Orsellinsäure. Ueber die Angabe de Luynes (dies. Journ. **93**, 255), dass die Orsellinsäure durch Behandlung des Erythrins mit Basen nicht isolirbar sei, wundert sich der Vf. mit Recht, da er schon vor Jahren diese Isolirung kennen gelehrt hat. Am bequemsten wird sie durch Einwirkung des Baryts mit einiger Vorsicht genommen. Wenn die Lösung so lange digerirt hat, dass sie durch Salzsäure nicht mehr gefällt wird, übersättigt man sie mit dieser Säure und sieht bald darauf die Orsellinsäure sich abscheiden.

Digitized by Google

Zu den schon bekannten Eigenschaften fügt der Vf. noch hinzu, dass sich die Säure in 4,5 Th. Aether von + 20° C. löst und dass sie nicht bloss beim Kochen mit Wasser (Stenhouse), sondern auch mit absolutem Alkohol in Kohlensäure und Orcin zerfällt.

Das orsellinsaure Amyl $C_{16}H_7(C_{10}H_{11})O_8$, welches auf dem mit Wasser genässten Filtrum bleibt, durch welches die Pikroerythrinlösung filtrirt (s. oben), erstarrt bald zu Krystallen, die man aus Aether mittelst Thierkohle rein als glasglänzende farblose Prismen gewinnt. Sie lösen sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Fuselöl, eben so in Ammoniak und Sodalösung. Die weingeistige Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett, durch Chlorkalk blutroth, durch Bleizucker nicht verändert.

Bei 76° schmilzt der Aether, höher erhitzt destillirt er über. Mit Barytwasser zerfällt er in Kohlensäure, Orcin und Amylalkohol.

Dibromorsellinsäure, welche der Vf. früher vergeblich darzustellen sich bemüht hatte, gewann er jetzt durch Behandlung einer ätherischen Orsellinsäurelösung mit einer eben solchen von Brom, so lange dieses noch absorbirt wurde. Beim Verdunsten des Aethers schied sich die gebromte Säure in Krystallen ab, die mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden müssen. Sie bildet rein kleine weisse Prismen, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, eben so in Ammoniak und Barytwasser.

Die weingeistige Lösung röthet Lakmus, wird durch Eisenchlorid dunkelblau, durch Chlorkalk blutroth gefärbt, durch Bleizucker weiss gefällt, durch Silbernitrat unter Abscheidung von Bromsilber allmählich zersetzt.

Sie zersetzt sich schon unter dem Schmelzpunkt.

Zusammensetzung $C_{16}H_6Br_2O_8$.

Mit Wasser gekocht entwickelt die Säure Kohlensäure und liefert farblose Krystalle einer Säure (Dibromorcin?)

Wenn das dibromorsellinsaure Aethyl (dessen Darstellung der Verfasser vor Jahren mittheilte) mit Baryt gekocht wird, so entstehen Barytcarbonat und Alkohol, aber kein Dibrom-

Digitized by Google

orcin, sondern eine rothe Harzsäure, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Dibromorsellinsaurer Amyläther $C_{16}H_5Br_2(C_{10}H_{11})O_8$ bildet zierliche weisse Prismen, die bei 73°,8 C. (corrigirt) schmelzen, in Wasser unlöslich sind und in Alkohol, Aether und Ammoniak ziemlich leicht sich lösen. Sie reagiren auf Eisenchlorid und Chlorkalk wie der ungebromte Aether. Mit Bleizucker giebt die alkoholische Lösung derselben einen weissen Niederschlag, der 33,13 p.C. Blei enthält und also der Formel $C_{26}H_{16}Br_2O_8 + Pb_2$ zu entsprechen scheint. Obwohl die weingeistige Lösung des gebromten Aethers neutral reagirt, scheint er doch eine Aethersäure zu sein und das eben erwähnte Bleisalz würde die Formel $\left.\begin{matrix} C_{16}H_3Br_2O_2 \\ C_4H_5 \\ Pb_2 \end{matrix}\right\} O_6$ bekommen müssen.

XXV.

Ueber die Crotonsäure.

Die Eigenschaften der künstlich dargestellten Crotonsäure haben jüngst A. Claus (Ann. d. Chem. u. Pharm. **131**, 58) und C. Bulk genauer untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 62).

Bulk bereitete zunächst aus dem im Senföl vorkommenden Cyanallyl, welches nach Will's Methode abgeschieden wurde (dies. Journ. **89**, 68), die Crotonsäure durch mehrstündiges Erhitzen mit Kalilauge in zugeschmolzenen Röhren bei 100°, und nachheriges Abdestilliren mit verdünnter Schwefelsäure.

Die so erhaltene Säure schied sich aus der concentrirten wässrigen Lösung im Exsiccator in bestimmbaren Krystallen ab (nach A. Knop tafelförmige monokline Combinationen von $oP.-P\infty.+P\infty.-P.+mP.$) Schmelzpunkt 72°. Siedepunkt 187° (corrigirt). Zusammensetzung $C_4H_6O_2$. Löslichkeit: 1 Th. in 12,07 Th. Wasser von + 15°.

Claus bereitete seine Säure aus Cyanallyl, welches er

Digitized by Google

durch Zersetzung des Jodallyls mit Cyankalium dargestellt hatte, und gewann sie bei 0° in weissen mikroskopischen Täfelchen.

Den Geruch der Säure beschreibt Bulk eigenthümlich, entfernt an Buttersäure erinnernd, Claus vergleicht ihn mit dem von Propion- und Essigsäure. Die Salze derselben haben nach Claus den der acrylsauren, nach Bulk den der buttersauren.

Das *Natronsalz* ist ungemein leicht löslich (Claus), hinterbleibt beim Verdunsten im Wasserbad als perlglänzende krystallinische Masse, die sich in 72,6 Th. Alkohol von $+14^0$ löst (Bulk). Es scheidet beim Kochen in Wasser leicht basisches Salz ab (Claus), was nach Bulk nicht der Fall ist. Die kleinen prismatischen Täfelchen, die an der Luft schnell zerfliessen (nach Bulk luftbeständig sind) bestehen nach Claus aus $\dot{N}aC_8H_5O_3$. Die strahlig krystallinische Masse verliert bei 100° allmählich an Gewicht, indem sie den Geruch der Crotonsäure dabei aussendet, löst sich aber auch dann noch völlig in Wasser (Bulk).

Das *Kalisalz* ist nur schwer in schmalen, tafelförmigen und zerfliesslichen Krystallen zu erhalten. (Claus. Bulk.) Es verliert im Luftbad Säure (Claus).

Das sehr leicht lösliche *Barytsalz* bildet strahlige Krystalle (Bulk), die sich zwischen einem amorphen basischen Salz befinden (Claus). Aehnlich verhält sich das *Kalksalz* (Claus).

Das *Zinksalz*, durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd dargestellt, scheidet beim Kochen ein weisses Pulver ab und hinterlässt dann perlglänzende Schuppen (Bulk), die an der Luft allmählich basisch werden (Claus) und sich nur theilweis in Wasser, leicht in Crotonsäure lösen (Bulk).

Das *Bleisalz* hat die grösste Aehnlichkeit mit dem angelicasauren Salz, indem es bei starkem Einengen zuerst kleine Blätter eines basischen Salzes $\dot{P}b_2C_8H_5O_3$, dann später im Vacuo sternförmige, glänzende Nadeln des neutralen giebt (Claus). Crotonsaures Natron giebt mit essigsaurem Blei

Digitized by Google

einen weissen Niederschlag und die Mutterlauge wasserhelle Nadeln, die beim Trocknen weiss werden (Bulk).

Das *Kupfersalz* ist ein durch Wechselzersetzung zu erhaltender blaugrüner, das Eisenoxydsalz ein orangefarbener Niederschlag (Bulk).

Das *Silbersalz*, durch doppelte Zersetzung dargestellt, ist ein weisser, käsiger, in heissem Wasser löslicher (nur theilweis Claus) Niederschlag, der sich am Licht schwärzt (Bulk), nach Claus ziemlich lichtbeständig ist. Beim Aufkochen in Wasser überziehen sich die Gefässwände mit einem Silberspiegel (Claus), nach Bulk findet dagegen nur sehr langsam Abscheidung von Silber statt, und das Filtrat giebt undeutliche (Claus) dendritische (Bulk) Krystalle, die aus $C_4H_5AgO_2$ bestehen.

Zink löst sich in Crotonsäure zu dem Zinksalz, wenn aber von Zeit zu Zeit verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wird, so geht die Crotonsäure vollständig in Buttersäure über. Ebenso, wenn wässerige Crotonsäure mit Natriumamalgam behandelt wird. Die so gewonnene Buttersäure hatte 0,985 spec. Gew. bei 13°,5, Siedepunkt = 165°, Erstarrungspunkt bei — 14°, Schmelzpunkt = — 12°, ganz so wie die durch Gährung von Zucker erhaltene Buttersäure. Ueberhaupt verhalten sich die mit der aus Crotonsäure dargestellten Salze genau wie die buttersauren und das Silbersalz, hat auch dieselbe Zusammensetzung. Dieses widerspricht der Angabe Körner's (dies. Journ. **99**, 464).

Wässerige Crotonsäurelösung mit Brom bis zur beginnenden Färbung versetzt, liefert beim Verdampfen ein Gemisch einer festen und einer syrupartigen Säure. Feste Crotonsäure, mit Bromdampf behandelt, giebt nur die feste Säure. Die letztere, umkrystallisirt, bildet wasserhelle, monoklinische Krystalle von 78° Schmelzpunkt, ziemlich leicht in Wasser löslich, und vielleicht von der Zusammensetzung der Bibromcrotonsäure, möglicher Weise auch der Bibrombuttersäure (65,72 Bromgehalt). Das Natronsalz derselben ist perlglänzend faserig, das Kalisalz zerfliesslich, das Silbersalz schwer löslich und leicht zersetzbar.

Die syrupdicke Säure scheint der Hauptsache nach Mo-

Digitized by Google

nobromcrotonsäure zu sein, sie enthält 51 p.C. Brom. Ihr Natronsalz ist amorph, zerfliesslich, ihr Silbersalz, ein gelblichweisser, bald sich zersetzender Niederschlag.

XXVI.

Ueber gebromte Amidobenzoë- und Amidodracylsäure.

Im weiteren Verlauf von Untersuchungen über die Ursache der Isomerie der Nitro-, Benzoë- und Dracylsäure haben Beilstein und P. Geitner (Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 1) beobachtet, dass, wenn diese beiden Nitrosäuren in die entsprechenden Amidsäuren übergeführt und mit Brom behandelt werden, sie sich ganz verschieden verhalten. Denn die Benzamidsäure nimmt sofort 3 At. Brom auf, die Amidodracylsäure nur 2 At.

Bibrom-Amidodracylsäure, $C_7H_3Br_2(NH_2)O_2$, scheidet sich aus Alkohol in glänzenden bräunlichen Nadeln aus, die in Wasser nicht, in Alkohol schwer löslich sind. Sie schmilzt und zersetzt sich dabei.

Ihr *Natronsalz* bildet seideglänzende, verwitternde Nadeln, $C_7H_4Br_2NaNO_2 + 5H_2O$; ihr *Ammoniaksalz*, $C_7H_4Br_2(NH_4)NO_2 + 2H_2O$, garbenförmig vereinte Nadeln, die ihr Wasser über Schwefelsäure verlieren.

Das *Barytsalz*, $2(C_7H_4Br_2BaNO_2) + 4H_2O$, fällt als bräunlicher Niederschlag oder aus heisser Lösung in langen, haarförmigen Krystallen, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind.

Das Kalksalz, $2(C_7H_4Br_2NO_2)Ca + 5H_2O$ und das *Magnesiasalz* sind in Wasser leicht löslich, das *Zinksalz*, *Kupfer-* und *Silbersalz* sind weisse Niederschläge.

Natriumamalgam wandelt die gebromte Säure wieder in die Amidodracylsäure um und salpetrige Säure entfernt allen Stickstoff und liefert

Bibromdracylsäure, $C_7H_4Br_2O_2$. Aus dem wiederholt umkrystallisirten Barytsalz, durch Salzsäure abgeschieden und umsublimirt schmilzt sie bei 209°, bildet weisse Nadeln, in Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht löslich. Ihr *Natron-*

Digitized by Google

salz, $C_7H_3Br_2NaO_2 + H_2O$, bildet lange seideglänzende Nadeln, das *Barytsalz*, $2(C_7H_3Br_2O_2)Ba + 4H_2O$, weisse, glänzende Nadeln, das *Kalksalz*, $2(C_7H_3Br_2O_2)Ca + 6H_2O$, baumförmig gruppirte Krystalle, schwer in Wasser löslich.

Natriummalgam verwandelt die Säure in Benzoësäure.

Tribrom-Amidobenzoësäure, $C_7H_4Br_3NO_2$, scheidet sich aus heisser, wässriger Lösung in glänzenden, weissen, kugelförmig vereinten Nadeln, die bei 169° schmelzen, sich bräunen, in Alkohol leicht lösen und bei trockner Destillation, in Kohlensäure und Tribromanilin zerfallen.

Das *Natronsalz* bildet dicke, farblose Tafeln $C_7H_3Br_3NO_2Na + 4H_2O$, das leicht lösliche *Barytsalz* silberglänzende Blätter $2(C_7H_3Br_3NO_2)Ba + 6H_2O$. Die Säure wird in alkoholischer Lösung durch salpetrige Säure nur wenig angegriffen, in wässriger, kochender Lösung aber sogleich. In rauchender Salpetersäure löst sie sich und einige Male aufgekocht und darauf in Wasser gegossen liefert die Flüssigkeit nadelförmige Krystalle von

salpetersaurer Tribromdiazobenzoësäure, $C_7HBr_2N_2O_2.HNO_3$, welche erhitzt explodirt, mit Wasser einen braunen Niederschlag giebt, mit Ammoniak $^2/_3$ ihres Stickstoffs abgiebt und durch Natriumamalgam in Benzoësaure übergeht.

Werden die gebromten Amidsäuren mit Brom und Wasser bei 150° in zugeschmolzenen Röhren behandelt, so entsteht aus ihnen Bromanil neben andern Zersetzungsproducten.

Mit Chlor und Jod konnten keine analogen Producte erhalten werden.

Rauchende Salpetersäure wirkt sehr heftig auf Amidobenzoësäure und aus der mit Wasser vermischten Lösung scheiden sich successiv grosse glasglänzende Krystalle von *Trinitrooxybenzoësäure*, $C_7H_3(NO_2)_3O_3$, aus, die Griess früher aus Diazoamidobenzoësäure erhielt.

Amidodracylsäure liefert bei gleicher Behandlung nichts als Pikrinsäure.

Azodracylsäure, $C_7H_5NO_2$, ist, aus dem reinen Ammoniaksalz dargestellt, in der That wasserfrei, wie Bilfinger angiebt, während Azobenzoësäure Wasser enthält. Die Vermuthung Strecker's, dass Azodracylsäure mit Zinin's Azo-

Digitized by Google

benzoësäure aus Desoxybenzoin identisch sei, theilen die Vff. nicht. Denn Zinin's Säure ist gelblich und wird durch Salpetersäure nitrirt, die obige Azodracylsäure ist fleischfarbig und wird durch Salpetersäure zerstört.

Die Azodracylsäure ist sehr beständig, sie wird weder durch Chlorwasserstoff bei 250°, noch durch kochende Salzsäure und chlorsaures Kali, noch durch salpetrige Säure angegriffen. Mit Brom und Wasser auf 230° erhitzt zersetzt sie sich in Kohlensäure und *Fünffachbromanilin*, $C_6H_2Br_5N$, welches in Wasser und Säuren unlöslich, in Alkalien löslich, in Alkohol schwer löslich ist und sich daraus in braunen, glänzenden Nadeln abscheidet.

Schwefelsaure Amidodracylsäure, $2C_7H_7NO_2H_2SO_4$, bildet garbenförmige Krystallbüschel, in heissem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich.

Amidodracylsaurer Baryt, $Ba(C_7H_6NO_2)_2$ kleine glänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Das *Kupfersalz* ist körnig dunkelgrün, nicht in Wasser, leicht in Ammoniak und Essigsäure löslich.

Das *Bleisalz* bildet blassgelbe, glasglänzende Krystalle.

XXVII.

Ueber Methyl- und Aethyl-Xylol.

Im Anschluss an frühere Untersuchungen (dies. Journ. 98, 55) haben A. Fittig und Th. Ernst (Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 184) die wenigen Abweichungen des künstlichen Xylols (Methyl-Toluols) von dem des Steinkohlentheers dadurch aufzuklären versucht, dass sie zuvörderst feststellen wollten, ob durch Einführung eines weiteren Atoms Methyl in das Xylol ein mit dem Cumol des Steinkohlenöls identischer Kohlenwasserstoff entstehe, oder ob auch dieses Methylxylol kleine Abweichungen vom Cumol zeige.

So weit die Versuche reichen, hat sich zwischen dem Methylxylol und Cumol völlige Identität herausgestellt.

Die Vff. bereiteten *Methylxylol* aus reinem Monobromxylol (von 203—204° Siedepunkt) mit Jodmethyl und Natrium auf

Digitized by Google

analoge Weise wie das künstliche Xylol (dies. Journ. 98, 54) und erhielten dasselbe als einen Kohlenwasserstoff von 165—166° Siedepunkt, der Zusammensetzung C_9H_{12} und allen Eigenschaften des Cumols. Zur Feststellung der Identität mit letzterem benutzten die Vff. die gut charakterisirte von Beilstein und Köglen beschriebene Monobromverbindung, die bei 72—73° schmilzt. Sie wurde am sichersten gewonnen, wenn man 1 Mol. Methylxylol mit $^1/_2$ Mol. Brom vermischte, die erstarrte Masse abpresste und mit heissem Alkohol umkrystallisirte. Glänzende farblose Blätter von 73° Schmelzpunkt.

Ferner ist sehr bezeichnend für das Cumol das Barytsalz der Cumolschwefelsäure, welches sein Wasser erst bei 170—190° verliert. Auch diese Eigenschaft besass das aus dem Methylxylol dargestellte Barytsalz $C_9H_{11}SO_3Ba_2 + H_2O$.

Die nun noch unerklärt dastehende Abweichung in einigen Eigenschaften des Methyltoluols vom Xylol erklären die Vff. dadurch, dass vielleicht das künstliche Methyltoluol ein anderes Wasserstoffatom des Benzolrestes durch Methyl ersetzt enthält als das Xylol. Diess ist beim künstlichen Cumol (Methylxylol) gegenüber dem natürlichen (aus dem Steinkohlenöl) nicht der Fall. Die Vff. verharren inzwischen bei ihrer früheren Ansicht, dass das Toluol = Methylbenzol, das Xylol = Dimethylbenzol und das Cumol = Trimethylbenzol seien.

Das *Aethyl-Xylol* wurde auf analoge Weise wie das Methylxylol dargestellt. Man trennt es durch fractionirte Destillation von beigemengtem Xylol. Es besteht aus

$$C_8H_9(C_2H_5) = C_6H_5\begin{cases}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{cases},$$

ist farblos, leicht beweglich, von nicht unangenehmem Geruch. Siedepunkt 183—184°. Spec. Gew. 0,8783 bei + 20°.

In kalter rauchender Salpetersäure löst es sich und giebt bei Zusatz von Wasser eine flüssige Nitroverbindung, schwerer als Wasser und nicht unzersetzt destillirbar.

Mit Schwefel-Salpetersäure bildet sich eine *Trinitroverbindung* $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$, die sich in Alkohol ziemlich leicht löst

Digitized by Google

und daraus in farblosen büschelförmigen Nadeln von 119° Schmelzpunkt krystallisirt.

Mit Brom entwickelt Aethylxylol Bromwasserstoff und es entstehen flüssige Substitutionsproducte, die nicht näher untersucht wurden.

Aethylxylolschwefelsäure entsteht beim Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit rauchender Schwefelsäure.

Das *Barytsalz* ist sehr leicht löslich und konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Das *Kalisalz* durch Wechselzersetzung, aus dem vorigen bereitet, schied sich aus weingeistiger Lösung in Krusten ab, die bei 150° getrocknet aus $C_{10}H_{13}K + O_3$ bestehen.

Bei der Oxydation mit Kalibichromat und Schwefelsäure lieferte das Aethylxylol eine im Rückstand bleibende krystallisirbare Säure, die manche Aehnlichkeit mit der Terephthalsäure hat, aber noch nicht genauer untersucht ist, und im Destillat fand sich Essigsäure vor.

XXVIII.

Einige neue Derivate der Baldriansäure.

J. Clark und R. Fittig theilen darüber Folgendes mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 199).

1. *Bromvaleriansäure.* Die Angaben von Cahours (dies. Journ. **88**, 54) über die freie Bromvaleriansäure bezeichnen die Vff. als völlig unrichtig. Das gebromte Product, welches sie erhielten, zersetzt sich bei der Destillation (unter 215°) gänzlich. Vielmehr sind die älteren Angaben Borodine's (dies. Journ. **84**, 475) richtig. Man kann die Bromvaleriansäure nicht ganz frei von Valeriansäure, vielleicht auch von Bibrombaldriansäure erhalten.

2. *Amidvaleriansäure* wurde durch Behandlung der vorigen in zugeschmolzenen Röhren mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit bei 100° dargestellt. Nach Verjagung des Ammoniaks, Digestion mit Bleioxydhydrat und Entbleiung des vom Bromblei Abfiltrirten mittelst Schwefelwasserstoffs, gab die Lösung eingedampft braune Krystallmassen, die mit

Digitized by Google

Aether-Alkohol gewaschen, farblos wurden und aus Alkohol umkrystallisirt die Zusammensetzung $C_5H_{11}NO_2$ besassen.

Die Valeramidsäure krystallisirt in farblosen Blättern, getrocknet weiss und undurchsichtig wie Leucin, leicht in Wasser, fast nicht in kaltem Alkohol und Aether, schwer in siedendem Weingeist löslich. Die Lösung reagirt nicht auf Lakmuspapier. Sie sublimirt ohne zu schmelzen in schneeflockenähnlichen Massen, unzersetzt, wenn vorsichtig, zersetzt, wenn schnell erhitzt. Kalte Natronlauge zersetzt sie nicht.

Salzsaure Valeramidsäure, $C_5H_{11}NO_2.HCl$, krystallisirt im Exsiccator in grossen, durchsichtigen, luftbeständigen Tafeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslich sind, durch Platinchlorid in Lösung nicht gefällt werden.

Salpetersaure Valeramidsäure, $C_5H_{11}NO_2.HNO_3$, bildet im Exsiccator strahlig krystallinische Massen, die sich gegen Lösungsmittel wie die vorige Verbindung verhalten, erhitzt schmelzen und heftig verpuffen.

Valeramidsaures Kupfer, $(C_5H_{10}NO_2)_2Cu$, scheidet sich aus Lösungen von essigsaurem Kupfer und der Säure in schwer löslichen durchsichtigen Schuppen ab, die in Alkohol unlöslich sind und durch Kali ihr Kupfer völlig verlieren.

Valeramidsaures Silber, $C_5H_{10}AgNO_2$, fällt aus dem Gemisch der Säure und Silbernitrats bei Zusatz von ein wenig Ammoniak in kugeligen Aggregaten, die in heissem Wasser schwer löslich sind und am Licht grau werden.

Die Vff. sind geneigt, trotz mehrfacher Verschiedenheit in den Eigenschaften, die Amidvaleriansäure als identisch zu betrachten mit jener Substanz, welche v. Gorup-Besanez aus der Milz und Bauchspeicheldrüse (dies. Journ. 68, 167) wahrscheinlich nicht ganz rein gewann.

3. *Oxyvaleriansäure* (Valerolactinsäure). Diese schon von Butlerow aus Jodoform und Natriumalkohol dargestellte Säure gewannen die Vff. durch Behandlung der Bromvaleriansäure mit feuchtem Silberoxyd, Absättigung des Filtrats mit kohlensaurem Kalk und Waschen des auskrystallisirten Kalksalzes mit heissem Alkohol. Aus dem Kalksalz wurde das Zinksalz und aus diesem mittelst Schwefelwasserstoffs die freie Säure dargestellt.

Digitized by Google

Die Säure krystallisirt aus syrupsdicker Lösung in farblosen grossen rechtwinkligen Tafeln, die nicht zerfliessen, sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether sich lösen, bei 80° schmelzen, bei 100° schon flüchtig werden und aus $C_5H_{10}O_3$ bestehen.

Das *Kalksalz*, $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet Krusten oder Warzen, in heissem Wasser leichter als in kaltem, in Alkohol gar nicht löslich. Wahrscheinlich enthält das Salz $2.H_2O$, verliert aber davon $^1/_2$ über Schwefelsäure.

Das *Zinksalz*, $Zn(C_5H_9O_3)_2$, ziemlich voluminöse Metallmassen, die bei Versetzen der Kalksalzlösung mit Chlorzink und Erwärmen sich abscheiden. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist.

Das *Natronsalz*, $C_5H_9NaO_3$, aus dem Kalksalz mittelst Soda dargestellt, abgedampft und aus Alkohol krystallisirt. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, in warzigen Krusten anschiessend.

Das *Silbersalz*, $C_5H_9Ag.O_3$, fällt sogleich als flockiger Niederschlag, der sich in heissem Wasser unter geringer Zersetzung löst und federförmig beim Erkalten krystallisirt. Am Licht schwärzt er sich.

Das *Kupfersalz*, $Cu(C_5H_9O_3)_2 + H_2O$. Durch Wechselzersetzung des Kalksalzes und essigsauren Kupfers scheidet sich beim Kochen schnell das Kupfersalz in kleinen hellgrünen Prismen aus. Wenig in kaltem und einmal krystallisirt auch in heissem Wasser nur langsam löslich. Bei 170° verliert es erst sein Wasser, bei 100° nichts.

XXIX.

Notizen.

1) Phenol aus Anisol.

Wenn nach Graebe (Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 149). Anisol mit concentrirter Jodwasserstoffsäure einige Stunden auf 130° — 140° erhitzt wird, so giebt die untere ölige Schicht über Chlorcalcium getrocknet und destillirt zuerst (bei 40° bis

Digitized by Google

50°) Jodmethyl und dann (bei 180—185°) Phenol. Die Zersetzung geschah also nach der Gleichung

$$\underbrace{C_{12}H_5(C_2H_3O_2)}_{\text{Anisol}} + HJ = \underbrace{C_{12}H_5(HO_2)}_{\text{Phenol}} + C_2H_3J.$$

Das Methylmolekül ist im Anisol fester gebunden, als in den beiden Methoxybenzoësäuren, denn bei 120° entfernt Salzsäure aus letzteren das Methyl leicht, aus dem Anisol aber erst bei höherer Temperatur.

---

2) Ueber Benzensäure und Phenose.

Die von Kekulé angezweifelte Richtigkeit der Angaben über Phenose bestätigt Carius von Neuem und lässt nur ihre Constitution und Gährungsfähigkeit dahingestellt. Ueber die früher gleichzeitig (dies. Journ. 98, 174) beschriebene Benzensäure hat Carius weitere Versuche rücksichtlich ihrer Darstellung gemacht und ist zu dem Resultat gelangt, dass sie sich auch durch directe Oxydation aus Sulfobenzolsäure oder Benzol mittelst chromsaurem Kali oder Braunstein und Schwefelsäure bereiten lässt. (Ann. d. Chem. u. Pharm. 140, 322).

Am besten verfährt man derartig, dass destillirte Schwefelsäure mit 3—4 p.C. Wasser vermischt und dann mit berechneten Mengen Benzol und Braunstein geschüttelt wird. Später erwärmt man im Wasserbad bis zur Braunfärbung, giesst in Wasser und erhitzt bis zur Wiederlösung des anfangs entstandenen braunen Niederschlags. Nach Absättigung mit Barythydrat erhält man ein Filtrat, welches mit Schwefelsäure gefällt und mit Aether geschüttelt, an diesen eine Säure abgiebt mit den Eigenschaften der Benzensäure.

---

3) Ueber die Oxysäuren der aromatischen Reihe.

Um zu prüfen, welche dieser Säuren mit Jodwasserstoff in sauerstoffärmere Säuren übergehen, hat Graebe einige Versuche mit der Salicylsäure, Paroxybenzoësäure, Oxybenzoësäure und Carbohydrochinonsäure angestellt. (Ann. d. Chem. u. Pharm. 139, 142).

Was Kolbe und Lautemann schon für die Salicylsäure

Digitized by Google

fanden, das bestätigt der Vf.: sie geht nicht in Benzoësäure über, und dasselbe gilt für die Paroxy- und Oxybenzoësäure. Dagegen haben Jod- wie Chlorwasserstoff und auch die mit 3 Th. Wasser verdünnte engl. Schwefelsäure eine eigenthümliche Wirkung, welche nämlich ein schnelleres Zerfallen in die sonst schon bekannten Zersetzungsproducte herbeiführt.

Während Salicylsäure mit Wasser eingeschlossen erst bei 220—230°, Paroxybenzoësäure bei 200—210° und Oxybenzoësäure erst bei viel höherer Temperatur in Kohlensäure und Phenylsäure zerfallen, geschieht diess unter Anwendung einer der oben genannten, concentrirten Wasserstoffsäuren resp. der Schwefelsäure bei der Salicylsäure schon zwischen 140—150°, bei der Paroxybenzoësäure schon bei 135—140°, bei der Oxybenzoësäure aber erst bei sehr hoher Temperatur.

Das aus der Salicylsäure resultirende Phenylhydrat beträgt fast die theoretische Menge (aus 10 Grm. 7 Grm. statt $7^3/_4$ Grm.) und ist dabei so rein, dass es überdestillirt, obwohl nicht ganz wasserfrei doch krystallisirt. Der Geruch ist charakteristisch, aber nicht so unangenehm, wie der des Theerproductes. Siedepunkt 183° (corrig.) unter 751,3 Mm. B. Schmelzpunkt 37°,5. Spec. Gew. bei $+38° = 1{,}0667$.

Die Zahlen in den Lehrbüchern, die hiervon nicht unbedeutend abweichen, beziehen sich auf Versuche mit anscheinend unreinem Phenol.

Die Carbohydrochinonsäure, die für sich erst jenseits 200° sich zersetzt, beginnt mit Salzsäure schon bei 150° zu zerfallen. Hierbei entstehen Brenzcatechin und Hydrochinon, ersteres in überwiegender Menge. Ob in gewissen Temperaturgrenzen nur Brenzcatechin sich bilde, hat der Vf. nicht entscheiden können.

---

4) Bildung der Anissäure aus Paroxybenzoësäure.

Auf dieselbe Art wie aus Salicylsäure die Methylsalicylsäure erhielt Graebe aus der Paroxybenzoësäure die Anissäure (Ann. d. Chem. u. Pharm. 139, 146).

Er bereitete durch Einleiten von Chlorwasserstoff in weingeistige Lösung von Paroxybenzoësäure deren Aethyl-

Digitized by Google

äther $C_{12}H_4\left\{\begin{matrix}HO_2\\C_2O_4\,.\,C_4H_5\end{matrix}\right.$, eine bei 297—298° destillirende und bei 112,5° schmelzende Krystallmasse, die nur wenig in Wasser, leicht in Aether und Alkohol sich löst.

Sie liefert, mit Natronlauge in wässeriger oder mit Natrium in ätherischer Lösung behandelt, eine feste Verbindung von *natriumparoxybenzoësaurem Aethyl*, $C_{12}H_4\left\{\begin{matrix}NaO_2\\C_2O_4\,.\,C_4H_5\end{matrix}\right.$, die in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich, durch Salzsäure gefällt wird, indem paroxybenzoësaures Aethyl niederfällt: $C_{12}H_4\left\{\begin{matrix}NaO_2\\C_2O_4\,.\,C_4H_5\end{matrix}\right. + HCl = C_{12}H_4\left\{\begin{matrix}HO_2\\C_2O_4\,.\,C_4H_5\end{matrix}\right. + NaCl.$

In Wasser gekocht giebt sie Alkohol und paroxybenzoësaures Natron:

$$C_{12}H_4\left\{\begin{matrix}NaO_2\\C_2O_4\,.\,C_4H_5\end{matrix}\right. + H_2O_2 = C_{12}H_4\left\{\begin{matrix}HO_2\\C_2O_4Na\end{matrix}\right. + C_4H_6O_2.$$

Trocken mit Jodmethyl und Alkohol auf 110—120° erhitzt, bildet sie sich in Anisäther um

$$C_{12}H_4\left\{\begin{matrix}NaO_2\\C_2O_4\,.\,C_4H_5\end{matrix}\right. + C_2H_3J = NaJ + C_{12}H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2O_4\,.\,C_4H_5\end{matrix}\right.$$

und wenn der Anisäther mit Natronlauge gekocht und durch Salzsäure gefällt wird, scheiden sich gelbliche Krystalle von Anissäure aus, die aus Wasser umkrystallisirt bei 173—174° schmelzen. Die Analyse ergab für sie die Formel $C_{18}H_8O_6$.

Was Saytzeff an der Anissäure mittelst Jodwasserstoffsäure gelang (dies. Journ. **90**, 371, wo statt Amidsäure Anissäure zu lesen), das bewerkstelligte der Vf. mittelst Chlorwasserstoffsäure ebenfalls. Beim Erhitzen von Anissäure mit concentrirter Salzsäure auf 120—130° entwich beim Oeffnen der Röhre Chlormethyl und aus der Lösung schieden sich Tafeln der Paroxybenzoësäure aus. Steigert man aber die Temperatur höher, so erhält man die Zersetzungsproducte der Paroxybenzoësäure (s. oben). Die Zersetzung in Paroxybenzoësäure ist folgende

$$\underbrace{C_{12}H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2O_4H\end{matrix}\right.}_{\text{Anissäure}} + HCl = C_{12}H_4\left\{\begin{matrix}HO_2\\C_2O_4H\end{matrix}\right. + C_2H_3Cl.$$

Digitized by Google

5) Ueber Methylsalicylsäure.

Die vorläufige Notiz über diese Säure (s. dies. Journ. 98, 56) hat O. Graebe durch folgende Mittheilungen erörtert (Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 135).

Man stellt die Säure bequem dar, wenn 1 Th. Gaultheriaöl, $^1/_2$ Th. K H in Alkohol gelöst und $1^1/_2$ — 2 Th. Jodmethyl in zugeschmolzenen Röhren auf 100 — 120° erhitzt werden. Der flüssige Antheil des Röhreninhaltes wird, nachdem er vom überschüssigen Jodmethyl befreit ist, mit Natronlauge zersetzt und dann mit Salzsäure vermischt, worauf die Methylsalicylsäure geschmolzen oder fest sich ausscheidet, je nach der Temperatur. Man befreit sie durch Umkrystallisiren von beigemengter Salicylsäure und erhält sie aus Alkohol in grossen Prismen, deren Form Rammelsberg, entweder als zwei- und eingliedrig oder als zweigliedrig bezeichnet.

Sie löst sich bei 20° C. in 200 Th. Wasser. Schmelzpunkt 98°,5, unter Wasser schon 72°.

Mit Jod- oder Chlorwasserstoffsäure bis 130° erhitzt zerfällt sie in Salicylsäure und Jod- resp. Chlormethyl

$$C_{12}H_4\begin{Bmatrix}C_2H_3O_2\\C_2O_4H\end{Bmatrix} + HJ = C_{12}H_4\begin{Bmatrix}HO_2\\C_2O_4H\end{Bmatrix} + C_2H_3J.$$

Die Analyse ergab Zahlen, welche der Berechnung entsprechen

	Ber.	Gef.	
C_{16} =	63,15	62,97	62,88
H_8 =	5,26	5,35	5,27
O_6 =	31,69	—	—

Von den untersuchten Salzen beschreibt der Vf. folgende:

Das *Kalksalz*, $Ca(C_{16}H_7O_6)_2 + 4\dot{H}$. Ziemlich grosse Nadeln, die in kochendem Wasser leicht, in kaltem viel weniger sich lösen.

Das *Barytsalz*, $Ba(C_{16}H_7O_6)_2$, warzenförmig gruppirte, in Wasser äusserst leicht lösliche mikroskopische Krystalle.

Das *Silbersalz*, $C_{16}H_7AgO_6$. Weisser Niederschlag, der aus Wasser in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Wenig in kaltem, reichlich in heissem Wasser löslich.

Digitized by Google

Das *Bleisalz*, $Pb(C_{16}H_7O_6)_2 + 2\dot{H}$, schöne prismatische Krystalle, wenig in kaltem, etwas besser in heissem Wasser löslich.

Der *Aethyläther*, $C_{12}H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2O_2\cdot C_4H_5O_2\end{matrix}\right.$, bildet sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die weingeistige Lösung der Säure. Siedepunkt 260° unter 750 Mm. B. Jodwasserstoff eliminirt zuerst das Aethyl- und dann das Methylmolekül.

---

6) Einige neue Mineralien aus Wermland und Oerebro.

Igelström hat einige neue Mineralien Schwedens analysirt und theilt darüber Folgendes mit (Oefvers. af Akad. Förh. 22, 9 u. 10, p. 605).

Hydrotephroit von Pajsberg. Blassroth, an dünnen Kanten durchscheinend, derb, Strich weiss. Härte = 4. Erstarrt mit Salzsäure zu steifer Gallert. Im Kolben giebt er Wasser. Zusammensetzung

		Sauerstoff	
$\ddot{Si}$ . . .	28,46	15,18	
$\dot{Mn}$ . . .	53,44	12,04	16,80
$\ddot{M}n$ . . .	0,49		
$\dot{Mg}$ . . .	11,89	4,76	
$\dot{H}$ . . .	5,85	5,20	
$\dot{Ca}$ und $\dot{Fe}$.	Spur		

Formel: $\left\{\begin{matrix}\dot{Mn}\\\dot{Mg}\end{matrix}\right\}_3 \ddot{Si} + \dot{H}$.

Ekmannit von Brunsjö Eisengrube, Kirchspiel Grythytten, Oerebro. Grau-, gras-, lauch- bis schwarzgrün, undeutlich blättrig, strahlig oder asbestähnlich. In dünnen Lamellen grünlich durchscheinend. Härte 3—4. Geglüht giebt er Wasser ab und wird magnetisch und schwarz. Vor dem Löthrohr schmilzt er zu einer schwarzen magnetischen Kugel. Mit Flüssen Mangan- und Eisen-Reaction. Durch Salzsäure tritt vollständige Zersetzung unter Abscheidung flockiger Kieselsäure ein.

Zusammensetzung von a) kleinblättrigem grasgrünen Ekmannit, Adern in Magneteisenstein bildend, b) strahlig-graugrünem, c) lauchgrünem blättrigen Ekmannit.

Digitized by Google

	a.	Sauerstoff		b.	Sauerstoff	c.	Sauerstoff
$\ddot{S}i$	34,30	18,29		36,42	19,42	40,30	21,49
$\ddot{F}e$	35,78	7,95		24,27	10,25	25,54	
$\dot{M}n$	11,45	2,58	11,73	21,56		7,13	10,35
$\dot{M}g$	2,99	1,20		Spur	—	7,64	
$\ddot{F}e$	4,97	1,49		4,74	1,44	3,60	1,08
$\dot{H}$	10,51	9,34		9,91	8,81	10,71	9,52
$\ddot{A}l$	Spur			1,07	0,50	5,08	2,37

Daraus zieht der Vf. die Formel $2\left\{\begin{matrix}\dot{F}e_2\\ \dot{M}n_2\\ \dot{M}g_2\end{matrix}\right\}\ddot{S}i + 3\dot{H}$, welche freilich mit c nicht besonders übereinstimmt, wenn der Sauerstoff des Eisenoxyds und der Thonerde nicht mit zu dem der Monoxyde gezählt wird.

Pyroœurit von Långbans Eisengrube in Wermland.

Sechsseitige weisse Tafeln (hexagonal) halbdurchscheinend, im Feuer goldähnlich sich färbend (daher der Name) Eingesprengt in serpentinhaltigem Kalkstein. Löst sich völlig in Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung. Im Kolben giebt es Wasser, ist unschmelzbar und gleicht dem Hydrotalkit von Snarum.

Der Eisenoxydgehalt war 24,25, 25,86 und 23,92 p.C., der Glühverlust 41,8 und 38,70 p.C., der Kohlensäuregehalt 7,24 p.C. Zieht man letzteren von der Zahl 41,8 ab, so bleibt 34,56. Alles Eisen ist als Oxyd da, Thonerde und Mangan fehlen ganz.

Zusammensetzung in 100 Th.

$\dot{M}g$	34,04
$\ddot{F}e$	23,92
$\dot{H}$	34,56
$\ddot{C}$	7,24

Formel: $\dot{M}g_6\ddot{F}e + 15\dot{H}$.

Es steht also diess Mineral neben dem Hydrotalkit und Völknerit, $\dot{M}g_6\ddot{A}l + 25\dot{H}$, in denen Thonerde das Eisenoxyd vertritt. Der Kohlensäuregehalt gehört zu fremder Beimischung, die durch Einwirkung der Atmosphärilien sich bildete, wobei Verminderung des Wassergehalts die Folge war.

Digitized by Google

7) Ueber die Malonsäure.

Nachdem die Identität der aus Aepfelsäure (Dessaignes) mit der aus Cyanessigsäure (Kolbe und Müller) dargestellten Malonsäure durch Finkelstein (dies. Journ. **96**, 359) bewiesen worden, hat nun auch für die aus dem Malonylharnstoff abgeleitete Malonsäure C. Heintzel den Beweis der Identität geführt (Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 129).

Der Vf. bereitete die Malonsäure durch Kochen der Barbitursäure (dies. Journ. **96**, 281) mit starker Kalilauge, Neutralisiren der Flüssigkeit mit Essigsäure und Ausfällen mit Bleiessig. Das malonsaure Blei wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat im Exsiccator stehen gelassen. Dabei erhielt er dachziegelförmig über einander gelagerte Blättchen, deren Form Rammelsberg als eingliederig und mit dem von Finkelstein beschriebenen übereinstimmend erkannte.

Diese Malonsäure hatte 132° Schmelzpunkt, zersetzte sich ohne Rückstand in höherer Temperatur, hatte die Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_3H_4O_4$ und ihre Salze, von denen das Baryt- und Bleisalz analysirt wurden, stimmten ebenfalls mit Finkelstein's betreffenden Analysen überein. Das Silbersalz hat schon früher Baeyer als das der Malonsäure erkannt und demnach steht fest, dass die auf den drei verschiedenen Wegen dargestellten Malonsäuren alle drei identisch sind.

---

8) Ueber das Phenylglykokoll.

Durch Einwirkung von Bromessigsäure auf Anilin haben C. Michaelson und E. Lippmann (Oefvers. af Akad. Förh. **22**, No. 9. 10. p. 599) das Phenylglykokoll gewonnen. Die Einwirkung beider Substanzen auf einander ist so heftig, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, dass man das Anilin mit Aether verdünnt anwenden muss. Die Reaction geht so vor sich $2C_6H_7N + C_2H_3BrO_2 = C_8H_9NO_2 + C_6H_7N,HBr$. Da das bromwasserstoffsaure Anilin in Wasser äusserst leicht löslich ist, das Phenylglykokoll aber weniger leicht, so trennt man beide durch Krystallisation.

Digitized by Google

Das Phenylglykokoll, $\left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}N$, krystallisirt in kleinen, undeutlichen Krystallen, die in Alkohol und Wasser ziemlich leicht, in Aether weniger leicht sich lösen, und bei etwa 100° schmelzen. Die wässerige Lösung reagirt sauer und löst Silber-, Blei- und Zinkoxyd auf. Die Silberlösung giebt beim Kochen einen Metallspiegel, zersetzt sich aber theilweis schon bei gewöhnlicher Temperatur.

---

9) Boettger's elektrische Batterie.

In der am 16. Februar abgehaltenen Sitzung des physikalischen Vereins stattete Prof. Boettger Bericht ab, über die Resultate von Versuchen, welche er mit der jüngst von Mialaret-Becknell empfohlenen Batterie angestellt. Trotzdem, dass schon zwei kleine Elemente derselben (bestehend aus je zwei Kupferblechcylindern, von welchen der eine von einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol in einer porösen Thonzelle, der andere von einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron umgeben) hingereicht hätten, eine elektrische Hausschelle, desgleichen einen sogenannten elektromagnetischen Schlittenapparat 24 Stunden lang in *perpetuirlicher* Bewegung zu erhalten, und nach dieser Zeit sich noch immer ziemlich wirksam erwiesen, sich doch der grosse Uebelstand bei ihnen bemerklich gemacht habe, dass sämmtliche Thonzellen zerfressen, resp. unbrauchbar geworden seien. Deshalb könne er diese Batterie, so constant sie sich auch gezeigt, nicht besonders empfehlen. Dagegen vereinige die von ihm schon vor längerer Zeit construirte und gegenwärtig ausserordentlich vereinfachte Batterie, namentlich zum Betriebe von elektrischen Hausschellen, von Läutewerken aller Art, von elektromagnetischen Schlittenapparaten für physiologische Zwecke, desgleichen zum Vergolden und Versilbern unedler Metalle, überhaupt für alle diejenigen Zwecke, bei welchen es nicht darauf ankomme, die Batterie perpetuirlich geschlossen zu halten, alle Vorzüge, die man von einer möglichst lange constant bleibenden Batterie nur irgend verlangen

Digitized by Google

könne. Zu dem Ende stelle man in Glas- oder Steingutgefässe dicke cylindrisch gebogene Zinkbleche (die nicht amalgamirt zu sein brauchen), ins Centrum dieser Zinkcylinder senkrecht einen massiven 1 bis 2 Zoll dicken Stab *gutleitender Gaskohle*, fülle hierauf den ganzen Raum zwischen Gaskohle und Zinkcylinder aus mit einem Gemisch von gleichen Raumtheilen fein gepulverten Kochsalzes und schwefelsaurer Magnesia (Bittersalz), feuchte das fest gestampfte Salzgemisch mit einer concentrirten Lösung der genannten Salze an und verbinde dann auf bekannte Weise die Gaskohle des einen Elementes mit dem Zinkblech des nächstfolgenden. Besonders lasse man sich hierbei die sorgfältigste Verbindung des als Leiter dienenden Kupferdrahtes mit der Gaskohle angelegen sein. Eine so construirte, aus nur wenigen Elementen bestehende Batterie erweist sich zu den vorhin genannten Zwecken *jahrelang* als vollkommen wirksam, vorausgesetzt, dass das Salzgemisch erforderlichen Falles von Zeit zu Zeit angefeuchtet werde.

---

10) Ueber die Wirkung der Monochloressigsäure auf Aethylen.

Bekanntlich verbindet sich nach den Untersuchungen von Carius das Aethylen direct in der Wärme mit unterchloriger Säure, indem sich einfach salzsaures Glykol bildet:

$$C_2H_4 + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\\Cl\end{matrix}\right\}O.$$

Da die Verbindung von unterchloriger Säure mit wasserfreier Essigsäure als $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}O$ angesehen werden kann, wonach sie sich von der unterchlorigen Säure nur durch Substitution von Acetyl für Wasserstoff unterscheidet, so muss sich, wenn diese Ansicht richtig ist, die Monochloressigsäure direct mit dem Aethylen verbinden und acetochlorwasserstoffsaures Glykol oder ein Isomeres davon geben:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}O + C_2H_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}O$$

Digitized by Google

was durch Versuche von Schützenberger und Lippmann (Bullet. soc. chim., Dec. 1865, p. 438) bestätigt wird.

Es wurde wasserfreie unterchlorige Säure, erhalten durch Einwirkung von trockenem Chlor auf Quecksilberoxyd, in gekühlte wasserfreie Essigsäure geleitet, bis 20—30 p.C. der Chlorverbindung absorbirt waren. Es war dann die Flüssigkeit zum vierten Theil gesättigt, wobei noch keine Explosionen eintreten. In diese Lösung wurde ein Strom trockenen Aethylens bei starker Abkühlung durch Eis geleitet. Die Absorption ist vollständig. Sobald das Aethylen nicht mehr absorbirt wird, ist jede Spur Chlor verschwunden, da einige Tropfen der Lösung, mit Wasser verdünnt, Indigo nicht mehr entfärben.

Durch Schütteln mit Wasser wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid beseitigt, die am Boden des Gefässes sich absondernde Flüssigkeit wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und darauf destillirt. Das Sieden begann bei 148°, bei welcher Temperatur zwei Drittel der Flüssigkeit übergehen, alsdann stieg das Thermometer rasch auf 190°, wobei noch eine farblose Flüssigkeit destillirt. Zurück blieb eine bei höherer Temperatur siedende Flüssigkeit.

Der bei 148° siedende Theil des Destillats war nach chemischen und physikalischen Eigenschaften das acetochlorwasserstoffsaure Glykol:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} O$$
$$Cl$$

was durch die Analyse bestätigt wurde.

Der bei 190° siedende Theil hatte die Zusammensetzung

Kohlenstoff	33,5
Wasserstoff	4,58
Chlor	37,60

also weniger Kohlenstoff und mehr Chlor als der erstere.

Die Monojodessigsäure, $\left.\begin{matrix} 3C_2H_3O \\ III \\ J \end{matrix}\right\} O_3$, wirkt ebenfalls auf gewisse Kohlenwasserstoffe.

Digitized by Google

11) Das Ditolyl.

Die schon früher (dies. Journ. **98**, 54) ausgesprochene Vermuthung über die verschiedene Constituirung des Chlor- und Bromtoluols hat R. Fittig (Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 178) auf eine neue experimentelle Probe gestellt und glaubt dieselbe zur Gewissheit erhoben. Er gewann nämlich aus dem Bromtoluol einen Kohlenwasserstoff, der zwar mit dem Dibenzyl isomer, aber sonst gänzlich von ihm verschieden ist. Denselben nennt er Ditolyl.

Seine Darstellung geschah (wie die des Diphenyls und Dibenzyls) durch Behandlung des in wasserfreiem Aether gelösten Monobromtoluols mit Natrium. Das bei nachmaliger Destillation zwischen 270° und 290° Uebergehende ist ein Gemenge von Dibenzyl und Ditolyl, aus welchem ersteres unter + 10° allmählich herauskrystallisirt. Unterwirft man dann den flüssig gebliebenen Antheil der Destillation und lässt das bei 270—273° Uebergegangene einige Tage stehen, so krystallisirt noch etwas Dibenzyl heraus und die davon abgegossene Flüssigkeit destillirt dann fast völlig bei 273° über. Aus dem krystallisirten Dibenzyl lässt sich durch Schmelzen, Erstarren und Abgiessen auch noch Ditolyl gewinnen. Die Menge des neben Ditolyl stets auftretenden Dibenzyl beträgt nie den 10. Theil von ersterem. Da der Siedepunkt des Dibenzyls nur 12—13° höher liegt als der des Ditolyls, so ist an eine Trennung durch fractionirte Destillation nicht zu denken.

Das reine Ditolyl $C_{14}H_{14}$ ist farblos, stets lichtbrechend, von eigenthümlichem Geruch (wie Pappelknospen). Spec. Gew. = 0,9945 bei + 10°,5. Siedepunkt 272°, aber schon unter 100° merklich flüchtig. Unlöslich in Wasser, sehr leicht in heissem, wenig in kaltem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung giebt beim freiwilligen Verdunsten nur Tropfen, wenn sie frei von Dibenzyl ist.

Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure geht das Ditolyl in eine flüssige Nitroverbindung über, während das Dibenzyl eine feste giebt.

Die Verschiedenheit dieser beiden Isomeren, die sich

Digitized by Google

beide von Toluol ableiten, sucht der Vf. dadurch zu erklären, dass das Wasserstoffatom, welches im Chlortoluol durch Chlor ersetzt war, eine andere Stelle einnahm als das, welches im Bromtoluol durch Brom ersetzt wurde.

Bei der Zersetzung der beiden Halogensubstitute mittelst Natrium wurden in jedem Fall aus je 2 Atomen die Halogenatome weggenommen und die Reste $2 . C_7H_7$ lagerten sich zu der neuen Verbindung in einander. Diese Reste nun müssen von einander verschieden sein, wie auch ihre Stellung im neuen Atomcomplex. Denkt man sich das Chlorbenzyl von dieser Constitution $C_6H_5(CH_2Cl)$ und das Bromtoluol von dieser $C_6H_4Br(CH_3)$, so kann man das Dibenzyl durch diese Formel $\left.\begin{matrix} C_6H_5(CH_2) \\ C_6H_5(CH_2) \end{matrix}\right\}$ und das Ditolyl durch diese $\left.\begin{matrix} C_6H_4(CH_3) \\ C_6H_4(CH_3) \end{matrix}\right\}$ ausdrücken.

---

12) Wirkung des Wassers auf metallisches Blei.

In der am 2. März abgehaltenen Sitzung des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a/M. theilte Prof. Böttger einige seiner neuesten Beobachtungen bezüglich der Einwirkung verschiedener Wässer auf metallisches Blei mit. Die Frage, ob metallisches Blei, insbesondere durch *destillirtes* Wasser angegriffen, resp. aufgelöst werde, ist zwar schon oftmals ventilirt und fast durchgängig in *bejahendem* Sinne von den verschiedenen Experimentatoren beantwortet worden, indess hat man doch die eigentliche Ursache dieser auffallenden Erscheinung, unseres Wissens, zur Zeit noch nicht genügend zu ermitteln vermocht. Der Redner fand in allen bis jetzt von ihm untersuchten, aus verschiedenen Bezugsquellen stammenden destillirten Wässern stets eine nachweisbare Spur von *kohlensaurem Ammoniak*. Versetzt man nämlich circa 40 C.C. solchen Wassers mit 5 Tropfen einer Quecksilberchloridlösung von $^1/_{30}$ Gehalt, und fügt dazu noch ferner 5 Tropfen einer Lösung (1 : 50) vom reinsten kohlensauren Kali, so sieht man augenblicklich das Wasser sich weisslich trüben, was nicht der Fall ist bei Prüfung eines destillirten Wassers, welches, nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure, einer nochmaligen sorgfältigen zweiten Destillation unter-

Digitized by Google

zogen worden war. Der Genannte schliesst deshalb, dass irgend ein Carbonat des Ammoniaks (entweder das doppelt kohlensaure Ammoniak oder das Sesquicarbonat) es sein müsse, welches in gewöhnlichem destillirten Wasser die Corrosion des metallischen Bleies bewirke. Halte man solches Wasser, welches eine Reaction auf kohlensaures Ammoniak gebe, eine Stunde lang im heftigsten Sieden, lasse dasselbe in einem verschlossenen Glase erkalten, so zeige dasselbe zwar nach wie vor noch eine Reaction auf kohlensaures Ammoniak, indess erfolge nunmehr, gleichwie in einem destillirten, vollkommen ammoniakfreien Wasser, beim Einhängen einer (chemisch reinen) Bleifolie in dasselbe, keine weisse Trübung des Wassers, die sich dagegen bei einem nicht zuvor ausgekochten gewöhnlichen destillirten Wasser schon nach wenigen Minuten einzustellen pflege. Bei einer etwaigen Wiederholung dieser interessanten Versuche durch Andere glaubt der Redner besonders darauf aufmerksam machen zu müssen, dass es nicht gleichgültig sei, welcher Bleisorte man sich dazu bediene. Chemisch reines Blei sei unbedingt dazu erforderlich, dagegen silberhaltiges und zinnhaltiges Blei zu verwerfen. Eine Bleifolie, welche etwas zinnhaltig sei, trübe bei ihrem Einhängen in gewöhnliches destillirtes Wasser, dieses nicht, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil Zinn sich (entgegen der bisherigen allgemeinen Annahme) zum Blei elektropositiv verhalte, dieses folglich vor einem Angriff durch Zinn geschützt werde. Dass Zinn in der That in elektrochemischer Beziehung dem Bleie nachstehe, d. h. sich zu demselben elektropositiv verhalte, gehe schon daraus hervor, dass metallisches Blei Zinnsalzsolutionen nicht zersetze, dagegen Zinn in Bleisalzsolutionen gebracht, metallisches Blei ausscheide.

---

13) Darstellung von kohlensaurem Thalliumoxydul.

Von

Gustav Streit in Görlitz.

Die bis jetzt übliche Darstellung von kohlensaurem Thalliumoxydul durch Benetzen von Thallium und öfteres Ab-

Digitized by Google

kochen der gebildeten Salzhaut ist wegen ihrer Langwierigkeit wenig zu empfehlen. In der Lage, grössere Quantitäten dieses Salzes, welches zu Versuchen in der Glasfabrikation dienen sollte, darstellen zu müssen, war mir oben erwähnter Uebelstand sehr unangenehm. Ich habe daher folgenden Weg eingeschlagen:

Das Metall wurde in Schwefelsäure gelöst, unter Vermeidung eines zu grossen Säure-Ueberschusses, die filtrirte Lösung eine Stunde lang mit kohlensaurem Baryt bei Gegenwart einer nicht unbedeutenden Wassermenge gekocht.

Eine grössere Quantität Wasser ist deshalb erforderlich, weil das entstehende kohlensaure Thalliumoxydul sich nur schwer in siedendem Wasser löst.

Bei dieser Operation setzt sich das schwefelsaure Thalliumoxydul mit dem kohlensauren Baryt vollständig in kohlensaures Thalliumoxydul und schwefelsauren Baryt um.

Die vollendete Zersetzung wurde dadurch constatirt, dass eine abfiltrirte und mit Salpetersäure ihrer Kohlensäure beraubte Probe mit salpetersaurem Baryt keine Schwefelsäure zu erkennen gab. Das Abfiltriren der kohlensauren Thalliumlösung und Nachwaschen mit heissem Wasser zieht wegen der geringen Löslichkeit des Salzes die Arbeit wieder etwas in die Länge, jedoch gelang es mir, diesem Uebelstande dadurch abzuhelfen, dass ich durch Decantiren mit heissem Wasser das kohlensaure Thalliumoxydul auszog.

Die zur Krystallisation verdampfte Lauge ergab schöne, glasglänzende Nadeln von reinem kohlensauren Salze.

Bei den oft wiederholten Reactionen auf Thallium mittelst Jodkalium hatte ich die Gelegenheit zu bemerken, dass schwach mit Jod-Thallium getrübte Flüssigkeiten weisses Licht blau durchlassen. Bei grösserer Trübung dagegen trat eine röthliche Färbung des durchfallenden, weissen Lichtes ein.

Digitized by Google

XXX.

Ueber das Triamidophenol und das Amidodiimidophenol.

Von

Carl Heintzel,

Chemiker, Assistent im org. Labor. der Königl. Gewerbe-Akademie zu Berlin.

I.

Einleitung.

Die Reduction der Pikrinsäure hat die Aufmerksamkeit der Chemiker mehrfach in Anspruch genommen.

Bei Betrachtung der rationellen Formel der Säure

$$C_6H_2(H\Theta)(N\Theta_2)_3$$

ersieht man, dass, wenn allmählich Untersalpetersäure ($N\Theta_2$) durch die Amidgruppe (NH_2) substituirt wird, 3 neue Verbindungen gebildet werden können, und zwar

1) $C_6H_2(H\Theta)(N\Theta_2)_2(NH_2)$ Amidodinitrophenol.
2) $C_6H_2(H\Theta)(N\Theta_2)(NH_2)_2$ Diamidonitrophenol.
3) $C_6H_2(H\Theta)(NH_2)_3$ Triamidophenol.

Die erste dieser drei Verbindungen wurde von Girard entdeckt und von ihm Pikraminsäure genannt.

Girard*) leitete in die alkoholische, mit Ammoniak gesättigte Lösung der Pikrinsäure einen Strom von Schwefelwasserstoff, und erhielt nach längerer Einwirkung kleine rothe Krystalle eines Ammoniaksalzes, aus welchem mittels Essigsäure die Pikraminsäure in rothen Nadeln gewonnen wurde.

Die Bildung der Säure wird durch folgenden Process bedingt:

$$C_6H_2(H\Theta)(N\Theta_2)_3 + 3(SH_2) = C_6H_2(H\Theta)(N\Theta_2)_2(NH_2) + 2(H_2\Theta) + 3S.$$

Noch einmal die Gruppe (NH_2) in diese Amidodinitrosäure zur Bildung der zweiten Reductionsverbindung der Pikrinsäure

$$C_6H_2(H\Theta)(N\Theta_2)(NH_2)_2$$

einzuführen, ist bis jetzt, trotz mannigfacher Versuche noch

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 88, 281; dies. Journ. 59, 142.

Digitized by Google

nicht gelungen; jedoch ist es leicht, durch Anwendung starker Reductionsmittel dem Trinitrophenol sämmtliche Untersalpetersäure zu entziehen und den Atomcomplex $(NH_2)_3$ zu substituiren.

Diese vollständige Amidirung der Pikrinsäure wurde zuerst von Lautemann ausgeführt.

Lautemann*) brachte eine heisse, gesättigte Lösung von Pikrinsäure in Wasser zu Jodphosphor. Nach stürmischer Einwirkung der Agentien setzte die Flüssigkeit beim Erkalten weisse Krystalle ab, deren Analyse die empirische Zusammensetzung

$$C_6H_{12}N_3J_3$$

ergab. Lautemann betrachtete diesen Köper als das Jodür eines Triammoniums, das er Pikrammonium nannte, stellte für die Verbindung die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3 \\ H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3 . J_3$$

auf und glaubte die Pikrinsäure zersetzt nach der Gleichung:

$$C_6H_2(HO)(NO_2)_3 + 23HJ = C_6H_3(NH_2)_3 + 7(H_2O) + 20J.$$

Später zeigte Beilstein, dass auch durch Zinn und Salzsäure ein Triamidokörper aus dem Trinitrophenol entsteht.

Beilstein**) versetzte nach einer älteren Vorschrift von Roussin***) 1 Theil Pikrinsäure mit 5 Theilen Zinn und 15 Theilen Salzsäure, und erhielt nach heftiger Einwirkung ebenfalls weisse Krystalle, die, von G. Lehmann†) untersucht, die Zusammensetzung:

$$C_6H_{12}N_3Cl_4Sn$$

zeigten, weshalb Beilstein dieselben für nichts Anderes, als eine Verbindung von chlorwasserstoffsaurem Pikramin mit Zinnchlorür ansah

$$C_6H_3(NH_2)_3(HCl)_3(SnCl_2)$$

und die Pikrinsäure zersetzt glaubte nach der Gleichung:

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **125**, 1.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **130, 242; dies. Journ. **92**, 441.

***) Jahresbericht von Will. 1861.

†) Ann. d. Chem. u. Pharm. **130**, 242.

Digitized by Google

$$C_6H_2(H\Theta)(N\Theta_2)_3 + 25HCl + 11Sn = C_6H_3(NH_2)_3 . (HCl)_3 . SnCl_2 + 10(SnCl_2) + 7H_2\Theta.$$

Betrachtet man nun die von Lautemann und Beilstein aufgestellten Zersetzungsgleichungen, so ergiebt sich, dass da durch Jodwasserstoff, hier durch Zinn und Salzsäure eine sauerstofffreie Triamidoverbindung aus dem Trinitrophenol gebildet wird, welche dem Benzoltypus entspricht:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2(NH_2)_3 \\ H \end{matrix}\right\}$$

während vorher gezeigt wurde, dass durch vollständige Amidirung der Pikrinsäure ein Körper erhalten werden müsste, welcher dem Phenol analog constituirt ist:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2(NH_2)_3 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta.$$

Die Bildung des Lautemann'schen Pikrammoniums würde also erfolgen:

1) Durch Substitution der Untersalpetersäure $(N\Theta_2)_3$ in der Pikrinsäure durch den Atomcomplex $(NH_2)_3$.

2) Durch Reduction der Hydroxylgruppe $(H\Theta)$.

Beachtet man aber die Thatsachen, dass Jodwasserstoffsäure und Phenylalkohol kein Benzol liefern, dass die Oxysäuren*) der aromatischen Gruppe durch dieses Reagens nicht reducirt werden, so muss diese Reduction der Hydroxylgruppe als eine sehr auffallende Reaction angesehen werden.

Immerhin war es jedoch noch möglich, dass der Jodphosphor auf die Pikrinsäure in derselben Weise einwirke, wie der Chlorphosphor; dass sich, wie dort Pikrylchlorid, hier Pikryljodid bilde, und dass in diesem Pikryljodid durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure Jod durch Wasserstoff substituirt werde.

Dagegen war es von vornherein im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass durch Zinn und Salzsäure die Hydroxylgruppe der Pikrinsäure angegriffen werden sollte.

Dieselben Bedenken veranlassten Kekulé**), die von Lautemann, Beilstein und Lèhmann gemachten Angaben in Zweifel zu ziehen.

*) Kolbe u. Lautemann, Ann. **125**; Gräbe, Ann. **139**; dies. Journ. **100**, 178.

**) Lehrbuch der org. Chemie, 3. Lieferung, p. 661.

Digitized by Google

In der nachfolgenden Arbeit werde ich durch Aufführung von Thatsachen meine oben angeführten Behauptungen zu beweisen suchen. Ich wende mich in derselben zuerst zur Untersuchung des Körpers, der durch Zinn und Salzsäure aus Pikrinsäure entsteht, zeige, dass derselbe ein Doppelsalz von salzsaurem Triamidophenol mit Zinnchlorür ist; behandle darauf das Reductionsproduct, welches durch Jodphosphor und Wasser aus Pikrinsäure erhalten wird, weise nach, dass dasselbe das jodwasserstoffsaure Salz des Triamidophenol ist, und zeige ferner, dass die aus beiden Verbindungen dargestellten Salze, so weit sie durch gleiche Mittel erzeugt, vollständig identisch mit einander sind.

II.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Pikrinsäure.

Salzsaures Triamidophenol-Zinnchlorür.

Versetzt man in einem etwa 2 Liter Wasser fassenden Kolben 1 Loth Pikrinsäure und 4 Loth Zinn mit 15 Loth roher Salzsäure, so tritt nach gelindem Erwärmen eine lebhafte Reaction ein. Die Flüssigkeit geräth in's Sieden, Zinn und Pikrinsäure werden mit grosser Vehemenz aufgelöst und nach wenigen Minuten erhält man eine röthlichbraune, schwere, klare Flüssigkeit, welche von dem etwa noch ungelösten Zinn und geringen Resten geschmolzener Pikrinsäure abfiltrirt wird. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich eine grosse Menge silberglänzender Blättchen aus, welche unter dem Mikroskop betrachtet, als quadratische Tafeln erscheinen. Die von der Flüssigkeit durch Decantiren getrennten Krystalle werden zuerst auf einer Gypsplatte, dann zwischen Fliesspapier und schliesslich im Luftpumpenexsiccator über Kalk und Schwefelsäure getrocknet.

In der Mutterlauge ist gewöhnlich nur noch Salmiak und Zinnchlorür vorhanden; sollte jedoch noch nicht alles organische Salz ausgefallen sein, so ist dasselbe leicht durch Abdampfen zu gewinnen. Man erhält es alsdann in harten Krystallrinden, welche aus farblosen, glänzenden Nadeln bestehen.

Digitized by Google

Das getrocknete Salz ist schön silberglänzend, die Krystalle sind biegsam, fettig anzufühlen und gegen Luft und Licht ziemlich beständig. Längere Zeit aufbewahrt, nehmen dieselben jedoch eine gelbbraune Farbe an, wenn noch Spuren von Feuchtigkeit vorhanden waren; war das Salz ganz trocken, so färbt es sich morgenroth. Es ist diess dasselbe Salz, welches von Roussin dargestellt und von Beilstein nach dessen Angaben wiedergewonnen wurde.

Roussin hat, wie schon erwähnt, sich nur oberflächlich mit diesem Körper beschäftigt; Beilstein hat nach den Analysen von Lehmann (deren Zahlen jedoch nicht veröffentlicht sind) dieses Salz für die chlorwasserstoffsaure Verbindung des Lautemann'schen Pikrammoniums mit Zinnchlorür erklärt und ihr die Formel

$$C_6H_3(NH_2)_3(HCl)_3(SnCl_2)$$

gegeben.

Die von mir ausgeführten Analysen unterstützen jedoch keineswegs diese Angaben, weisen vielmehr darauf hin, dass in der Formel an Stelle des Triamidobenzols die Triamidophenolbasis zu setzen sei.

Bei der Verbrennung des im Luftpumpenexsiccator getrockneten Salzes gaben:

I. 0,5796 Grm. Substanz
0,1498 „ Wasser
0,3465 „ Kohlensäure } entsprechend:
0,0166 „ H = 2,87 p.C.,
0,0945 „ C = 16,30 p.C.

II. 0,5342 Grm. Substanz gaben:
0,1346 „ Wasser
0,3212 „ Kohlensäure } entsprechend:
0,01495 „ H = 2,80 p.C.,
0,0876 „ C = 16,40 p.C.

III. Durch Glühen mit Kalk, Auflösen der Masse in Salpetersäure und Ausfällen mit Höllenstein gaben:
0,4197 Grm. Substanz,
0,6823 „ Chlorsilber, entsprechend:
0,1687 „ Cl = 40,20 p.C.

Digitized by Google

IV. Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Ueberführen des erhaltenen Schwefelzinns in Zinnsäure gaben

0,6396 Grm. Substanz,
0,2224 „ Schwefelzinn, entsprechend:
0,1748 „ Sn = 27,34 p.C.

V. 0,6885 Grm. Substanz gaben
0,2404 „ Schwefelzinn, entsprechend:
0,1891 „ Sn = 27,46 p.C.

[Um eine richtige Chlorbestimmung dieses Salzes ausführen zu können, ist es nothwendig, nach dem Auflösen der geglühten Masse in Salpetersäure die Flüssigkeit längere Zeit stark zu erhitzen, damit sämmtliche Zinnsäure in die unlösliche a Modification übergeführt werde und abfiltrirt werden kann. Ohne diese Vorsichtsmaassregel fällt beim Zusatz von Höllenstein Zinnsäure mit aus.

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich die Formel:

$$C_6H_2(HO)(NH_2)_3(HCl)_3(SnCl_2);$$

dieselbe

			verlangt	gefunden ist	
6C	=	72	16,45	16,30	16,40
12H	=	12	2,74	2,87	2,80
3N	=	42	9,60	—	—
5Cl	=	177,5	40,57	40,20	—
Sn	=	118	26,97	27,34	27,46
O	=	16	3,65	—	—
		437,5	99,98		

Die von Beilstein aufgestellte Formel

$$C_6H_3(NH_2)_3(HCl)_3(SnCl_2)$$

würde verlangen:

6C	=	72	17,08
12H	=	12	2,84
3N	=	42	9,96
5Cl	=	177,5	42,11
Sn	=	118	27,99
		421,5	99,98

Durch Vergleichung der für beide Formeln berechneten und der gefundenen Zahlen ergiebt sich also folgende Thatsache:

Wird Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure behandelt, so entsteht nicht, wie Beilstein behauptet, salzsaures Pikrammonium-

Digitized by Google

Zinnchlorür, sondern salzsaures Triamidophenol-Zinnchlorür von der Formel:

$$C_6H_2(HO)(NH_2)_3(HCl)_3(SnCl_2)$$

Das salzsaure Triamidophenol-Zinnchlorür ist leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Aus einer concentrirten wässerigen Lösung wird durch Zusatz der dreifachen Menge Salzsäure das Salz wieder gewonnen. Das Salz scheidet sich alsdann in langen, weissen Nadeln aus, welche oft fächerartig vereinigt sind. Es ist dieses Verhalten von grosser Wichtigkeit, weil man hierdurch in den Stand gesetzt ist, beliebige Mengen schnell und ohne Zersetzung umkrystallisiren zu können. Aus einer wässerigen, schwach sauren Lösung nämlich krystallisirt das chlorwasserstoffsaure Triamidophenol-Zinnchlorür nur schwierig und unter theilweiser Zersetzung, die sich durch das Auftreten einer gelbbraunen Farbe anzeigt. Beim Erhitzen einer Lösung nimmt dieselbe ebenfalls eine gelbliche bis gelbrothe Färbung an, während tief eingehende Zersetzungen stattfinden.

Das Zinnchlorür scheint überhaupt nur lose gebunden zu sein, da ich nach mehrmaligem Umkrystallisiren ein Salz erhalten habe, in dem nur noch 14 p.C. Sn statt der ursprünglichen 27 p.C. vorhanden waren.

Werden grössere Mengen des Zinnsalzes in kaltem Wasser vorsichtig aufgelöst, so gesteht bei einer gewissen Concentration die ganze Flüssigkeit wieder zu einem aus Nadeln bestehenden Krystallbrei.

Das ausgeschiedene Salz ist ein wasserhaltiges salzsaures Triamidophenol-Zinnchlorür von der Formel

$$C_6H_2(HO)(NH_2)_3(HCl)_3(SnCl_2) + 3aq.$$

1,0509 Grm. des unter dem Luftpumpenexsiccator getrockneten Salzes verloren bei 100° C.

0,0527 Grm. Wasser, entsprechend 5,37 p.C.

Die oben aufgestellte Formel verlangt:

			verlangt	Gef.
$C_6H_{12}N_3Cl_5SnO$	=	437,5	94,1	—
3aq.	=	27	5,8	5,4
		464,5		

Digitized by Google

Das wasserfreie getrocknete Salz kann bis auf 100° erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Wird eine Lösung desselben mit einer grossen Menge gewöhnlichen Wassers versetzt (nach Roussin: 0,05 Grm. Substanz mit 1 Liter Wasser), so entsteht eine tiefblaue Färbung.

Das Eintreten dieser Farbe, ein charakteristisches Zeichen sämmtlicher Triamidophenolverbindungen, steht in Beziehung zum Luftgehalt und zur schwach alkalischen Reaction des Brunnenwassers.

Eine solche blaue Flüssigkeit behält wochenlang ihren schönen blauen Ton, scheidet aber schliesslich unter Entfärbung braune, zinnhaltige Flocken aus.

Eine alkoholische oder ätherische Lösung des salzsauren Triamidophenol-Zinnchlorür wird sehr bald, auch ohne besondere Verdünnung blau.

Eisenchlorid färbt eine Lösung des Salzes intensiv dunkelblau und scheidet aus einer concentrirten Flüssigkeit braune, blauglänzende Krystallnadeln ab, welche sich in Wasser wieder mit königsblauer Farbe lösen.

Zink fällt aus der wässerigen Lösung des Salzes das Zinn metallisch aus; zu gleicher Zeit tritt eine leichte Bläuung der Flüssigkeit ein.

Bei Zusatz von salpetersaurem Silber fällt Zinnsäure Chlorsilber und metallisches Silber aus, während die Flüssigkeit zuerst blau, dann schmutzig grau wird.

Kalilauge und Ammoniak schlagen aus einer wässerigen Lösung des Salzes gelbliches Zinnoxydulhydrat nieder; bei einem Ueberschuss des Fällungsmittels wird dasselbe wieder gelöst.

Eine concentrirte Lösung von salzsaurem Triamidophenol-Zinnchlorür färbt Holz intensiv und ächt orangegelb, Haut und Leinwand aber werden von derselben schmutzig grünschwarz gefärbt.

Salzsaures Triamidophenol.

Dieses Salz ist die bei weitem wichtigste Triamidophenolverbindung, theils weil sie der Schlüssel zu einer Reihe neuer

Digitized by Google

Körper ist, theils weil ihre procentische Zusammensetzung (des geringen Atomgewichts wegen) gut geeignet ist, die Differenz zu zeigen, die mit der entsprechenden Benzolverbindung bestehen müsste. Während nämlich zwischen dem salzsauren Triamidophenol-Zinnchlorür und dem Pikrammoniumtrichlorid-Zinnchlorür Beilstein's nur ein Unterschied von — 0,63 p.C. C. statthatte, und das jodwasserstoffsaure Triamidophenol mit dem Pikrammoniumtrijodid Lautemann's nur eine Differenz von — 0,43 p.C. C. zeigen würde, differirt dieses salzsaure Triamidophenol mit dem Pikrammoniumtrichlorid um — 1,99 p.C. C.

Da nun, wie aus den nachfolgenden Analysen zu ersehen ist, der Kohlenstoff des Salzes stets nahe an 29 p.C. gefunden ist, wie es die Phenolformel verlangt, die Benzolverbindung aber 31 p.C. erfordern würde, so müssen die Analysen dieses Salzes als besonders entscheidend für die Existenz der Triamidophenolbasis betrachtet werden.

Zur Darstellung des Salzes wird die beschriebene Zinnverbindung verwendet.

Man leitet in eine mässig concentrirte Lösung des von anhaftender Säure möglichst befreiten salzsauren Triamidophenol-Zinnchlorür einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoffgas, bis eine abfiltrirte und verdünnte Probe keinen Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser mehr giebt. Die farblose oder schwach gelbe Flüssigkeit wird nach vollendeter Ausfällung des Zinns abfiltrirt und mit der doppelten Menge roher Salzsäure versetzt. Es zeigt sich alsbald eine schwache Krystallisation, die beim Umrühren mit einem Glasstabe sich so bedeutend vermehrt, dass die ganze Masse zu einem Krystallbrei kleiner seideglänzender Nadeln gesteht. Die Krystalle werden von der Salzsäure durch Decantiren möglichst befreit, und zuerst auf einer Gypsplatte, dann zwischen Fliesspapier und schliesslich im Luftpumpenexsiccator über Kalk und Schwefelsäure getrocknet. Beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegten Kupferdrehspähnen gab das salzsaure Triamidophenol folgende Resultate:

Digitized by Google

I. 0,3680 Grm. Substanz gaben:
0,1725 „ Wasser } entsprechend:
0,3950 „ Kohlensäure }
0,01916 „ H = 5,20 p.C.
0,10772 „ C = 29,27 p.C.

II. 0,4453 Grm. Substanz gaben
0,2115 „ Wasser } entsprechend:
0,4748 „ Kohlensäure }
0,0235 „ H = 5,27 p.C.
0,1295 „ C = 29,08 p.C.

III. 0,3050 Grm. Substanz gaben
0,1520 „ Wasser } entsprechend:
0,3275 „ Kohlensäure }
0,0168 „ H = 5,53 p.C.
0,08840 „ C = 28,98 p.C.

IV. 0,3176 Grm. Substanz gaben
0,1540 „ Wasser } entsprechend:
0,3443 „ Kohlensäure }
0,0171 „ H = 5,38 p.C.
0,0939 „ C = 29,25 p.C.

V. 0,2969 Grm. Substanz gaben
0,1415 „ Wasser } entsprechend:
0,3175 „ Kohlensäure }
0,0156 „ H = 5,25 p.C.
0,08659 „ C = 29,16 p.C.

Durch Glühen mit Kalk, Auflösen der geglühten Masse in Salpetersäure und Ausfällen mit Höllenstein gaben:

VI. 0,2015 Grm. Substanz
0,3510 „ Chlorsilber, entsprechend:
0,0868 „ Cl = 30,0 p.C.

VII. 0,2745 Grm. Substanz gaben
0,477 „ Chlorsilber, entsprechend:
0,1179 „ Cl = 42,9 p.C.

Durch Lösen in Wasser, Erhitzen mit Salpetersäure und Ausfällen mit salpetersaurem Silber gaben:

Digitized by Google

VIII. 0,4277 Grm. Substanz
0,745 „ Chlorsilber, entsprechend:
0,1842 „ Cl = 43,0 p.C.

Da durch Glühen mit Natronkalk nicht aller Stickstoff des salzsauren Triamidophenol in Ammoniak übergeht, wurde eine volumetrische Bestimmung des Stickstoffs ausgeführt.

IX. Nach der Dumas'schen Methode gaben bei 760 Mm. Druck
0,503 Grm. Substanz
66,32 C.C. Stickstoff von 0° C. entsprechend:
0,08329792 Grm. N = 16,56 p.C.

Bei Vergleich der gefundenen Zahlen mit den für die Formel:

$$C_6H_2(HO)(NH_2)_3(HCl)_3$$

berechneten Werthen ergiebt sich folgende Uebersicht:

		Ber.	Gef.				
C_6	= 72	29,00	29,27	29,08	28,98	29,25	29,16
H_{12}	= 12	4,81	5,02	5,27	5,53	5,38	5,29
N_3	= 42	16,90	16,56	—	—	—	—
Cl_3	= 106,5	42,85	42,9	—	—	43,0	—
O	= 16	6,44	—	—	—	—	—
		248,5	100,00				

Während das Pikrammoniumtrichlorid verlangen würde:

C_6	= 72	30,96
H_{12}	= 12	5,16
N_3	= 42	18,06
Cl_3	= 106,5	45,80
	232,5	99,98

[Durch die von mir ausgeführten Analysen ist stets eine geringe Menge Kohlenstoff zu viel gefunden worden. Veranlassung hierzu gaben die bei der Verbrennung stark stickstoffhaltiger Körper auftretenden Oxydationsproducte des Stickstoffs, welche nicht immer durch vorgelegtes Kupfer vollständig reducirt werden können und dann im Chlorcalciumrohr und im Kaliapparat absorbirt werden.

Das fragliche Salz war die erste Triamidophenolverbindung, welche ich untersuchte. Bei der Verbrennung desselben legte ich dem chromsauren Blei nur grobe Kupferdrehspähne

Digitized by Google

vor, wie sie zwar für stickstoffarme Körper vollständig genügend sind, hier aber nicht ausreichend waren. Erst bei der Untersuchung der übrigen Triamidophenolsalze wendete ich Kupferpfropfen an, die aus feinen Drehspähnen zusammengedreht waren. Dieselben füllten die Verbrennungsröhre gut aus und boten eine so grosse metallische Oberfläche dar, dass die Oxydationsproducte des Stickstoffs vollständig reducirt wurden, und ein ungehöriges Mehrgewicht der Apparate nicht mehr statthatte.]

Das salzsaure Triamidophenol-Zinnchlorür ist leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol und Aether. Aus einer concentrirten wässerigen Lösung kann man das Salz nur durch allmähliches Verdunsten unter dem Luftpumpenexsiccator wiedergewinnen; es krystallisirt alsdann in warzenförmig gruppirten Nadeln, die jedoch stets etwas gelblich gefärbt sind. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade nimmt die concentrirte Lösung eine gelbe Färbung an und setzt unreine Krystallkrusten ab; eine verdünnte Lösung des Salzes wird beim Eindampfen bald braun und nussfarbig. Um das salzsaure Triamidophenol umzukrystallisiren, muss dasselbe in wenig Wasser gelöst und durch Salzsäure ausgefällt werden.

Eisenchlorid erzeugt in einer concentrirten Lösung von salzsaurem Triamidophenol einen Niederschlag von braunen, blauglänzenden Krystallen; eine verdünnte Lösung des Salzes wird durch Eisenchlorid nur tief königsblau gefärbt.

Ebenso scheiden Platinchlorid, Kupferchlorid und Quecksilberchlorid braune, stahlblauglänzende Nadeln aus, die sich in Wasser mit blauer Farbe lösen.

Salpetersaures Silber bringt einen Niederschlag von Chlorsilber und metallischem Silber hervor, während die Flüssigkeit eine blaue Farbe annimmt. Frischgefälltes Silberoxyd wird reducirt. Essigsaures Silber scheidet Chlorsilber ab; aus der gleichzeitig blau gewordenen Flüssigkeit krystallisirt ein braungelbes, grünglänzendes Salz, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst.

In einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Triamido-

Digitized by Google

phenol wird durch verdünnte Schwefelsäure und durch Phosphorsäure ein weisser käsiger Niederschlag erzeugt.

Jodwasserstoffsäure im Ueberschuss zu einer concentrirten Lösung in Wasser gesetzt, giebt eine starke Ausfällung von weissen langen Nadeln.

Eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz bringt in der wässerigen Lösung des Salzes einen weissen krystallinischen Niederschlag hervor, der schwer löslich in Wasser ist.

Wolframsaures und molybdänsaures Ammoniak erzeugen bläulich gefärbte, in Wasser sehr schwer lösliche Niederschläge.

Ammoniak färbt die concentrirte Lösung des salzsauren Triamidophenol braun, ohne einen Niederschlag zu bewirken.

Wenig Kalilauge färbt dieselbe blau, auf Zusatz von mehr Kali entsteht eine rothbraune Flüssigkeit, die in der Hitze Ammoniak entwickelt.

Eine geringe Menge salzsaures Triamidophenol in ein grosses Quantum gewöhnlichen Wassers gebracht, färbt dasselbe sofort tief blau.

Haut, Wolle und Seide werden durch eine concentrirte Lösung des Salzes dauernd grünschwarz gefärbt.

Neutrales schwefelsaures Triamidophenol.

Wird eine concentrirte Lösung von salzsaurem Triamidophenol mit verdünnter Schwefelsäure vermischt und zur Flüssigkeit alsdann Weingeist gesetzt, so fällt neutrales schwefelsaures Triamidophenol in weissen, käsigen Flocken nieder.

Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht und mit Weingeist ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrats, mit salpetersaurem Silber versetzt, keinen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag mehr zeigt. Man presst alsdann die weisse Masse schnell zwischen Fliesspapier ab und trocknet dieselbe im Luftpumpenexsiccator. Im trockenen Zustande ist das Salz stark elektrisch.

Beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer gaben:

Digitized by Google

I. 0,2524 Grm. Substanz
0,1018 „ Wasser
0,2350 „ Kohlensäure } entsprechend:
0,0113 „ H = 4,4 p.C.
0,06409 „ C = 25,3 p.C.

II. 0,3452 Grm. Substanz wurden in Wasser gelöst; die Lösung mit Salpetersäure erhitzt und durch Chlorbaryum gefällt gab:
0,4133 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend:
0,05675 „ S = 16,4 p.C.

III. Auf dieselbe Weise behandelt gaben
0,3478 Grm. Substanz
0,4230 „ schwefelsauren Baryt, entsprechend:
0,05805 „ S = 16,70 p.C.

Die für das neutrale schwefelsaure Triamidophenol aufgestellte Formel

$$2(C_6H_2(HO)(NH_2)_3) \cdot H_6 \left.\begin{matrix} \\ 3(SO_2) \end{matrix}\right\} O_6.$$

		würde verlangen		gefunden ist	
12C	= 144	25,17		25,3	—
24H	= 24	4,19		4,4	—
6N	= 84	14,68		—	—
3S	= 96	16,78		16,4	16,70
14O	= 224	39,17		—	—
	572	99,99			

Das amorphe, neutrale, schwefelsaure Triamidophenol setzt sich, sobald es im feuchten Zustand verbleibt, in grössere Krystalle um, welche rhomboëdrische Form zeigen, zu gleicher Zeit nimmt das Salz aber eine gelbliche Farbe an, nach längerer Zeit wird dasselbe braunschwarz. Es löst sich sehr leicht in Wasser und ist fast unlöslich in absolutem Alkohol; wenige Tropfen der wasserklaren Lösung zu einer grossen Menge gewöhnlichen Wassers gesetzt, färben dasselbe tiefblau.

Eisenchlorid bringt in einer concentrirten Lösung des Salzes blauglänzende Krystalle hervor.

Bleioxyd und Barythydrat erzeugen, neben Abscheidung eines schwefelsauren Metallsalzes, eine blaue Farbe, die bei einem Ueberschuss der Metalloxyde wieder verschwindet.

Digitized by Google

Ferrocyanwasserstoffsaures Triamidophenol.

Dieses Salz erhält man durch Vermischen einer Lösung von salzsaurem Triamidophenol mit gelbem Blutlaugensalz als weissen, krystallinischen, schweren Niederschlag. Da sich der Körper im feuchten Zustand am Licht leicht färbt, wird derselbe schnell auf ein Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier im Luftpumpenexsiccator getrocknet. Nach längerem Aufbewahren nimmt selbst das trockene Salz eine dunkelgrüne Farbe an.

Beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer gaben:

I. 0,2828 Grm. Substanz
0,1245 „ Wasser
0,4554 „ Kohlensäure } entsprechend:
0,01383 „ H = 4,88 p.C.
0,1240 „ C = 43,84 p.C.

II. 0,4170 Grm. Substanz im Platintiegel verbrannt, gaben:
0,0675 Grm. Eisenoxyd, entsprechend:
0,04725 „ Fe = 11,34 p.C.

Die für das ferrocyanwasserstoffsaure Triamidophenol aufgestellte Formel:

$$2(C_6H_2(HO)^{II}(NH_2)_3 . H_2) \Big\} (CN)_6Fe_2 \Big\}$$

in welcher das Triamidophenol als 2atomige Base, wie sie auch in anderen Salzen auftritt, angenommen ist

		würde verlangen	gefunden ist
18C =	216	43,73	43,84
22H =	22	4,45	4,88
12N =	168	34,01	—
2Fe =	56	11,33	11,34
2O =	32	6,48	—
	494	100,00	

Das ferrocyanwasserstoffsaure Triamidophenol ist schwer löslich in Wasser und Alkohol; die über den Krystallen stehende Flüssigkeit ist stets blau gefärbt.

Digitized by Google

Rothes Blutlaugensalz erzeugt in einer wässerigen Lösung von salzsaurem Triamidophenol ebenfalls einen weissen Niederschlag von ferricyanwasserstoffsaurem Triamidophenol.

Zweifachsalzsaures Triamidophenol-Zinnchlorür.

Lässt man eine wasserklare, concentrirte Lösung von dreifachsalzsaurem Triamidophenol-Zinnchlorür längere Zeit unter dem Luftpumpenexsiccator, so nimmt dieselbe zuerst eine citronengelbe, dann eine orangerothe Farbe an, schliesslich scheidet sich ein dunkelgelber, pulveriger Körper ab, welcher sich bei der Analyse als ein salzsäureärmeres Salz erwies, als zweifachsalzsaures Triamidophenol-Zinnchlorür. Sollten sich beim allmählichen Verdunsten der Lösung wiederum weisse Krystalle des ursprünglichen Salzes ansetzen, so müssen dieselben in möglichst wenig Wasser gelöst und abermals gelöst werden, bis sich keine Krystallisation mehr zeigt. Die Darstellung dieses Salzes erfordert längere Zeit und ist sehr unsicher. Das erhaltene gelbe Pulver wird auf einem Filter gesammelt, mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen und im Luftpumpenexsiccator getrocknet.

Beim Verbrennen mit chromsaurem Blei, bei vorgelegtem Kupfer gaben:

I. 0,438 Grm. Substanz,
0,1310 „ Wasser } entsprechend:
0,2855 „ Kohlensäure }
0,9145 „ H = 3,32 p.C.
0,0778 „ C = 17,77 p.C.

Durch Glühen mit Kalk und nachheriges Behandeln der Masse mit Salpetersäure und Höllenstein gaben:

II. 0,282 Grm. Substanz,
0,4035 „ Chlorsilber, entsprechend:
0,0997 „ Cl = 35,42 p.C.

Die für das zweifachsalzsaure Triamidophenol-Zinnchlorür aufgestellte Formel:

$$C_6H_2(HO)(NH_2)_3(HCl)_2(SnCl_2)$$

Digitized by Google

		würde verlangen	gefunden ist
6C	= 72	17,95	17,77
11H	= 11	2,74	3,32
3N	= 42	10,47	—
4Cl	= 142	35,41	35,42
Sn	= 118	29,42	—
O	= 16	3,99	—
	401	99,98	

Das Salz ist sehr hygroskopisch; im feuchten Zustande nimmt dasselbe schnell unter Ausscheidung von Zinnoxydul eine grünschwarze Farbe an.

Lautemann und d'Aguiar hatten bei Untersuchung des Naphtaltriammoniumjodids durch anderthalbstündiges Erhitzen einer wässerigen Lösung auf 70—80° das Dijodid dieser Triammoniumbase erhalten.

Es lag daher nahe, zu versuchen, ob durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von dreifachsalzsaurem Triamidophenol-Zinnchlorür nicht das ebenbeschriebene zweifachsalzsaure Salz erhalten werden könnte. In der That färbte sich auch beim Erhitzen einer Lösung des dreisäurigen Salzes dieselbe zuerst gelb, nach längerem Kochen tief orangeroth. Beim Erkalten schied sich jedoch kein gelbes Pulver, sondern ein in schönen Oktaëdern krystallisirender Körper aus, der sich bei der Analyse als ein unorganisches Salz erwies, als das von Rammelsberg und Apjohn beobachtete Chlorammonium-Zinnchlorür von der Formel $NH_4Cl + SnCl + aq$. Für diese Formel wurde berechnet Cl = 45,2 p.C.; Sn 27,5 p.C.; gefunden wurde 44,9 Cl und 37,3 p.C. Sn. Das bei dieser merkwürdigen Zersetzung entstehende organische Salz wurde beim Eindampfen als rother, klebriger Lack erhalten.

III.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Pikrinsäure.

Jodwasserstoffsaures Triamidophenol.

Um eine gute Reaction zu erzielen, verfährt man vortheilhaft nach den von Lautemann gegebenen Anweisungen.

In einer trockenen Literflasche werden 50 Grm. Jod mit 10 Grm. getrocknetem Phosphor versetzt und der gebildete

Digitized by Google

Jodphosphor mit einer Lösung von 4 Grm. Pikrinsäure in heissem Wasser übergossen.

Die Einwirkung tritt sofort und stürmisch ein, die Flüssigkeit geräth ins Sieden und entwickelt reichlich Jodwasserstoff. Nach wenigen Minuten jedoch ist die Einwirkung beendet, und man erhält eine klare, weingelbe Flüssigkeit, welche sofort von etwa gebildetem amorphen Phosphor durch Coliren getrennt wird.

Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich eine Menge langer, seideglänzender, weisser Nadeln aus, welche sich fest an die Gefässwände ansetzen, so dass die überstehende Jodwasserstoffsäure abgegossen werden kann.

Die Krystalle werden zuerst auf einer Gypsplatte, dann zwischen Fliesspapier ausgepresst, alsdann unter den Luftpumpenexsiccator gebracht über Kalk und Schwefelsäure getrocknet.

Sobald rasch und möglichst bei abgehaltenem Lichte operirt wird, erhält man die Krystalle von rein weisser Farbe.

Sie sind in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht löslich, zerfliessen in feuchter Luft und werden harzartig braun; sie färben sich selbst in trockener Luft, dem Licht ausgesetzt braungelb.

Aus Wasser krystallisirt das Salz nur schwierig und unter theilweiser Zersetzung; giebt man jedoch zu einer concentrirten Lösung einen grossen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure, so fällt dasselbe in weissen Nadeln wieder aus.

Wird zu einer wässerigen Lösung des Salzes viel Salzsäure gesetzt, so gesteht die Masse zu einem weissen Krystallbrei.

Verdünnte Schwefelsäure fällt aus einer alkoholischen Lösung ein weisses flockiges Pulver.

Eisenchlorid zu verdünnten Lösungen gebracht, giebt eine tiefdunkelblaue Färbung, in concentrirten Lösungen eine starke Ausscheidung kleiner, brauner, blauglänzender Nadeln, die sich in Wasser mit königsblauer Farbe lösen.

Denselben Körper erhält man, wenn zu Jodphosphor eine kalte Lösung von Pikrinsäure gesetzt wird und die Einwirkung nur langsam vor sich geht. Die alsdann aus der dunklen

Digitized by Google

Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle, dem Jod ähnliche Blättchen, lösen sich in Wasser mit blauer Farbe.

Salpetersaures Silber bewirkt in einer Auflösung von jodwasserstoffsaurem Triamidophenol eine Ausscheidung von Jodsilber und metallischem Silber. Zu gleicher Zeit tritt eine Blaufärbung der Flüssigkeit ein.

Durch Kali, Ammoniak und Silberoxyd werden tiefgehende Zersetzungen des Salzes bewirkt.

Eine wässerige Lösung desselben nimmt auf Zusatz von viel gewöhnlichem Wasser eine tiefblaue Färbung an.

Vergleicht man nun diese Reactionen mit den von Lautemann für sein Pikrammoniumtrijodid angegebenen Eigenschaften, so ist kein Zweifel vorhanden, dass dieses von mir dargestellte Salz und die Lautemann'sche Pikrammoniumverbindung ein und derselbe Körper sind, obgleich, wie schon vorher bemerkt, die Analyse zu verschiedenen Resultaten geführt hat.

Durch Verbrennen mit chromsaurem Blei bei vorgelegtem Kupfer gaben

I. 0,4525 Grm. Substanz
0,0990 „ Wasser } entsprechend:
0,2235 „ Kohlensäure }
0,0110 „ H = 2,43 p.C.
0,06795 „ C = 13,46 p.C.

II. Durch Glühen mit Kalk, Auflösen der geglühten Masse in Salpetersäure und Ausfällen mit Höllenstein gaben:

0,2786 Grm. Substanz,
0,3746 „ Jodsilber, entsprechend:
0,20228 „ J = 72,60 p.C.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel

$$C_6H_2(HO)(NH_2)_3(HJ)_3$$

dieselbe

		verlangt	gefunden ist
6C	= 72	13,77	13,46
12H	= 12	2,30	2,43
3N	= 42	8,03	—
O	= 16	3,05	—
3J	= 381	72,84	72,60
	523	99,99	

Digitized by Google

während die Lautemann'sche Verbindung

$$C_6H_3(NH_2)_3(HJ)_3$$

verlangen würde

6C	=	72	14,2
12H	=	12	2,4
3N	=	42	8,3
3J	=	381	75,1
		507	100,0

[Analyt. Bemerk. Zeigt nach dem Auflösen der mit Kalk geglühten Masse in Salpetersäure die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe, so hat sich spurenweis jodsaures Salz gebildet. Durch Zusatz von wenigen Tropfen schwefligsauren Ammoniaks wird die Flüssigkeit wasserklar und kann dann mit salpetersaurem Silber behandelt werden. Wird diese Reduction der Jodsäure nicht ausgeführt, so ist ein Plus von Jod unvermeidlich. Das gewonnene Jodsilber muss auf ein gewogenes Filter gebracht und bei 110° getrocknet werden.]

Aus den oben angeführten Thatsachen ergiebt sich nun der Schluss: dass *bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Pikrinsäure nur die Nitrogruppe derselben amidirt, die Hydroxylgruppe aber nicht reducirt wird, dass man also ein jodwasserstoffsaures Triamidophenol und keine Triamidobenzolverbindung erhält, und dass von einem Pikrammon als sauerstofffreie Basis nicht die Rede sein kann.*

Die Zersetzung der Pikrinsäure geht demnach vor sich nach der Gleichung:

$$C_6H_2(HO)(NO_2)_3 + 21HJ = C_6H_2(HO)(NH_2)_3 \cdot (HJ)_3 + 6(H_2O) + 18J.$$

Um schliesslich noch darzuthun, dass sowohl aus diesem jodwasserstoffsauren Salz, als auch aus der früher beschriebenen Zinnverbindung bei geeigneter Behandlung dieselben Körper resultiren, habe ich aus dem jodwasserstoffsauren Triamidophenol das salzsaure und das schwefelsaure Salz dargestellt, um es mit den aus dem salzsauren Triamidophenol-Zinnchlorür dargestellten, schon beschriebenen Salzen vergleichen zu können.

Digitized by Google

1) Salzsaures Triamidophenol.

Wird eine wässerige Lösung des jodwasserstoffsauren Triamidophenols mit überschüssiger Salzsäure behandelt, so scheiden sich schon nach kurzer Zeit lange seideglänzende Nadeln aus. Die Krystallisation vermehrt sich beim Umrühren mit einem Glasstabe, schliesslich gesteht die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Derselbe wird auf ein Filter gebracht, mit Salzsäure ausgewaschen, zuerst auf einer Gypsplatte, dann zwischen Fliesspapier ausgepresst und im Luftpumpenexsiccator über Kalk und Schwefelsäure getrocknet. Dieses Salz zeigt ganz dieselben Eigenschaften, die früher, bei der Beschreibung der aus dem salzsauren Triamidophenol-Zinnchlorür dargestellten salzsauren Triamidophenolverbindung angeführt worden sind. Es löst sich leicht in Wasser, ist durch Salzsäure aus der wässerigen Lösung quantitativ wieder auszufällen, giebt in alkoholischer Lösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen weissen, flockigen Niederschlag, bildet mit Eisenchlorid versetzt die oft erwähnten blauglänzenden Krystalle und färbt eine grosse Menge schwach alkalischen Wassers intensiv dunkelblau.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer gaben:

I. 0,4355 Grm. Substanz
0,1920 „ Wasser
0,4583 „ Kohlensäure } entsprechend:
0,02134 „ H = 4,9 p.C.
0,12499 „ C = 28,7 p.C.

Nach dem Glühen mit Kalk, Neutralisiren der Masse mit Salpetersäure und Ausfällen mit Höllenstein gaben:

II. 0,2908 Grm. Substanz
0,4988 „ Chlorsilber, entsprechend:
0,1235 „ Cl = 42,42 p.C.

III. 0,2433 Grm. Substanz gaben
0,4248 „ Chlorsilber,
0,10505 „ Cl = 43,17 p.C.

Die für das salzsaure Triamidophenol aufgestellte Formel:

$$C_6H_2(HO)(NH_2)_3(HCl)_3$$

Digitized by Google

		verlangt	gefunden ist	
6C	= 72	28,97	28,7	—
12H	= 12	4,81	4,9	—
3N	= 42	16,90	—	—
3Cl	= 106,5	42,85	42,42	43,17
O	= 16	6,44	—	—
	248,5	100,00		

Das aus dem jodwasserstoffsauren Salz dargestellte salzsaure Triamidophenol ist also identisch mit dem aus dem salzsauren Triamidophenol-Zinnchlorür dargestellten salzsauren Salz.

2) Neutrales schwefelsaures Triamidophenol.

Eine concentrirte Lösung des eben beschriebenen salzsauren Triamidophenol giebt mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, auf Zusatz von Alkohol einen weissen, amorphen Niederschlag, der in seinem Verhalten gegen Reagentien dieselben Eigenschaften zeigt, wie das früher beschriebene aus der Zinnverbindung dargestellte neutrale schwefelsaure Triamidophenol.

Der Niederschlag ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol, giebt mit Eisenchlorid versetzt gelbrothe, blauglänzende Nadeln und färbt eine grosse Menge gewöhnliches Wasser intensiv blau.

Beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer gaben:

I. 0,2620 Grm. Substanz
0,1080 „ Wasser
0,2430 „ Kohlensäure } entsprechend:
0,0120 „ H = 4,58 p.C.
0,06627 „ C = 25,29 p.C.

II. 0,2285 Grm. Substanz in Wasser gelöst, durch Salzsäure und chlorsaures Kali zersetzt und mit Chlorbaryum behandelt gaben

0,2790 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend:
0,038317 Grm. S = 16,76 p.C.

Die für das neutrale schwefelsaure Triamidophenol aufgestellte Formel:

$$2(C_6H_2(HO)(NH_2)_3).H_6 \left\} O_6 \right.$$
$$3(SO_2)$$

Digitized by Google

		verlangt	gefunden ist
C_{12}	= 144	25,17	25,29
H_{24}	= 24	4,19	4,58
N_6	= 84	14,68	—
S_3	= 96	16,78	16,76
O_{14}	= 224	39,17	—
	572	99,99	

Es kann demnach auch hier kein Zweifel obwalten, dass dieses schwefelsaure Salz und das aus dem salzsauren Triamidophenol-Zinnchlorür dargestellte ein und derselbe Körper ist.

Fasst man nun die gefundenen Thatsachen zusammen, so ergiebt sich:

I. Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Pikrinsäure entsteht salzsaures Triamidophenol von der Formel

$$C_6H_2(HO)(NH_2)_3(HCl)_3 . SnCl_2$$

und nicht, wie von Beilstein angegeben wurde, salzsaures Pikrammonium-Zinnchlorür.

II. Jodphosphor und Wasser erzeugen aus Pikrinsäure jodwasserstoffsaures Triamidophenol von der Formel

$$C_6H_2(HO)(NH_2)_3 . (HJ)_2$$

und nicht, wie Lautemann behauptet hat, Pikrammoniumtrijodid.

Die freie Triamidophenolbase ist aus keinem ihrer Salze zu isoliren. Wie schon erwähnt, scheidet die jodwasserstoffsaure oder salzsaure Verbindung auf Zusatz von Silberoxyd Jodsilber, resp. Chlorsilber ab, zu gleicher Zeit wird aber auch metallisches Silber gebildet, während die Flüssigkeit sich oxydirt und blau färbt.

Aus dem schwefelsauren Salz wird durch Bleioxyd oder Barytwasser schwefelsaures Metall gefällt, doch bilden sich auch hier alsbald blaue Oxydationsproducte.

Kalilauge vorsichtig zu einer concentrirten wässerigen oder alkoholischen Lösung eines Triamidophenolsalzes gesetzt, giebt ebenfalls keine Fällung, die Flüssigkeit färbt sich blau und setzt metallisch blauglänzende Krystalle ab. Bei einem geringen Ueberschuss von Alkali färbt sich die Flüssigkeit röthlich. Erhitzt man dieselbe, so scheiden sich braune amorphe Flocken aus, während sich Ammoniak entwickelt.

Digitized by Google

Ammoniak ist ebenfalls nicht im Stande, die Triamidophenolbase abzuscheiden, möge man nun eine wässerige oder weingeistige Lösung eines Triamidophenolsalzes anwenden.

IV.

Einwirkung von Metallchloriden auf Triamidophenolsalze.

Salzsaures Amidodiimidophenol.

Wird zu einer verdünnten Lösung von salzsaurem Triamidophenol etwas Eisenchlorid gesetzt, so entsteht sofort eine intensiv dunkelblaue Färbung; werden concentrirte Lösungen von beiden Agentien angewendet, so scheiden sich aus der blauen Flüssigkeit zahlreiche, kleine, braune Krystalle aus, die im reflectirten Licht einen prachtvoll blauen metallischen Glanz zeigen. Unter günstigen Umständen gesteht die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Giebt eine abfiltrirte Probe mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt, keine erneute Krystallisation, sondern nur eine dunkelgrüne Färbung, so ist die Reaction gut vor sich gegangen. Der Krystallbrei wird schnell auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, ausgewaschen, zuletzt kurze Zeit mit Alkohol behandelt.

Sobald das anfangs grünliche Waschwasser eine rein königsblaue Farbe angenommen hat, und eine Probe der Substanz auf dem Platinblech verbrannt, keinen Rückstand von Eisenoxyd hinterlässt, wird die Substanz zwischen Fliesspapier ausgepresst und unter dem Exsiccator getrocknet.

Da im Waschwasser sich leicht Eisenchlorür mittelst rothem Blutlaugensalz nachweisen lässt, so lag die Vermuthung nahe, dass der erhaltene Körper ein Oxydationsproduct des Triamidophenolsalzes sei und in der That zeigt die Analyse, dass derselbe das einfachsalzsaure Salz einer neuen Base ist, die sich um — H_2 vom Triamidophenol unterscheidet.

Beim Verbrennen der unter dem Luftpumpenexsiccator getrockneten Substanz mit chromsaurem Blei, bei vorgelegtem Kupfer gaben:

Digitized by Google

I. 0,3970 Grm. Substanz,
0,1755 „ Wasser } entsprechend:
0,6054 „ Kohlensäure }
0,0195 „ H = 4,9 p.C.
0,1651 „ C = 41,5 p.C.

II. 0,4163 Grm. Substanz gaben:
0,1850 „ Wasser } entsprechend:
0,6200 „ Kohlensäure }
0,0205 „ H = 4,9 p.C.
0,1691 „ C = 41,2 p.C.

III. 0,2765 Grm. Substanz gaben:
0,1245 „ Wasser } entsprechend:
0,4180 „ Kohlensäure }
0,1245 „ H = 5,00 p.C.
0,1140 „ C = 41,2 p.C.

Durch Glühen mit Kalk, Behandeln der geglühten Masse mit Salpetersäure und Ausfällen durch Höllenstein gaben:

IV. 0,2160 Grm. Substanz,
0,1786 „ Chlorsilber, entsprechend:
0,04416 „ Cl = 20,3 p.C.

V. 0,3603 Grm. Substanz gaben:
0,2977 „ Chlorsilber, entsprechend:
0,07362 „ Cl = 20,4 p.C.

VI. 0,2927 Grm. Substanz gaben bei 733 Mm. Barometerstand und einer Temperatur von 10° C. 62 C.C. Stickstoff, entsprechend:

N = 24,3 p.C.

Aus diesen gefundenen Zahlen berechnet sich für den blauen Körper die empirische Zusammensetzung:

$C_6H_8N_3ClO$.

Diese Formel

		verlangt	gefunden ist		
6C = 72		41,4	41,2	41,5	41,1
8H = 8		4,6	4,9	4,9	5,0
3N = 42		24,2	—	24,3	—
Cl = 35,5		20,4	20,3	20,4	—
O = 16		9,2	—	—	—
	173,5	99,8			

Digitized by Google

In einer vorläufigen Notiz*) stellte ich für diesen Körper die rationelle Formel

$$C_6H_3(NH_2)_2(N\Theta).HCl$$

auf, und nannte ihn Nitrosopikrammoniumchlorid, da ich zur Zeit noch der Ansicht war, das zur Darstellung desselben verwendete organische Salz sei ein sauerstofffreies, sei wirkliches Pikrammoniumtrichlorid.

Erst später, nachdem ich durch vielfache Analysen zur Ueberzeugung gekommen war, dass dieses letztere Salz selbst schon ein Sauerstoff enthaltender Körper ist, dass es nicht eine Triamidobenzol-, sondern eine Triamidophenolverbindung von der Formel

$$C_6H_2(H\Theta)(NH_2)_3(HCl)_3$$

ist, sah ich ein, dass der Sauerstoff des in Frage stehenden blauen Salzes nicht mit Stickstoff zu einer Nitrosogruppe ($N\Theta$) verbunden ist, sondern dass derselbe der Hydroxylgruppe angehört; dass dem Salz zuvörderst die Formel gegeben werden muss:

$$C_6H_2(H\Theta)N_3H_4(HCl).$$

In welcher Weise nun der Stickstoff dieser Verbindung mit dem Wasserstoff der ursprünglichen Amidogruppe zusammenhängt, kann zu verschiedenen Anschauungen Veranlassung geben.

Denkt man sich 2 Amidogruppen in dem blauen Körper erhalten, so würde derselbe als eine Azoverbindung gedacht werden können, als salzsaures Diamidoazophenol

$$C_6H_2(H\Theta)(NH_2)_2N.HCl,$$

dem auch, um eine Analogie mit dem Azobenzol anzudeuten, die Formel gegeben werden kann

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2(H\Theta)(NH_2)_2N \\ C_6H_2(H\Theta)(NH_2)N \end{matrix}\right\}(HCl)_2$$

Kekulé**) giebt einer anderen Ansicht Ausdruck. In Folge meiner vorläufigen Notiz sagt derselbe in der letzten Lieferung seines Lehrbuchs: „Wenn das Pikramin nicht Triamidobenzol, sondern vielmehr Triamidophenol ist, eine Möglichkeit, die vorher erörtert wurde, so wäre das Nitroso-

*) Zeitschrift für Chemie 1866, 211.

**) Lehrbuch der org. Chemie 1866, 3. Lieferung, p. 661.

Digitized by Google

pikramin in anderer Weise zu deuten. Es könnte durch folgende Formel dargestellt werden:

$$\text{C}_6\text{H}_2(\text{H}\Theta)(\text{NH}_2)(\text{N}_2\text{H}_2).\text{HCl},$$

und man könnte sich seine Bildung durch die Annahme erklären, dass 2 Amidogruppen durch Oxydation je ein Atom Wasserstoff verlieren und dass die beiden Stickstoffatome gleichzeitig durch eine Verwandtschaftseinheit in Bindung treten."

Der Körper müsste alsdann als salzsaures Amidodiimidophenol bezeichnet werden.

Man kann sich also denken, dass das dreifachsalzsaure Triamidophenol zuerst in eine einfachsalzsaure Verbindung

$$\text{C}_6\text{H}_2(\text{H}\Theta)(\text{NH}_2)_3.\text{HCl}$$

übergehe, und dass ferner das, durch Reduction von Eisenchlorid zu Eisenchlorür freigewordene Chlor aus 2 Amidogruppen je 1 Atom Wasserstoff herausnähme, um mit denselben Salzsäure zu bilden. Es entstände demnach:

$$\left.\begin{matrix}\text{C}_6\text{H}_2\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$$
$$\text{ClH HN}$$
$$\text{ClH HN}$$
$$\text{H}_2\text{N}.\text{HCl}.$$

Das Endresultat der Reaction könnte man durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\text{C}_6\text{H}_2(\text{H}\Theta)(\text{NH}_2)_3(\text{HCl})_3 + (\text{FeCl}_3)_2 =$$
$$\text{C}_6\text{H}_2(\text{H}\Theta)(\text{NH}_2)(\text{N}_2\text{H}_2)(\text{HCl}) + (\text{FeCl}_2)_2 + 5\text{HCl}.$$

Das salzsaure Amidodiimidophenol löst sich leicht in Wasser mit prachtvoll blauer Farbe, es ist schwerlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Das Salz krystallisirt in braungelben, zu palmzweigähnlichen Gruppen vereinigten Nadeln, doch findet man auch isolirte Blättchen von nebenstehender Form

Wird das salzsaure Amidodiimidophenol mit heissem Wasser behandelt, so geht nach einiger Zeit die blaue Farbe desselben in ein schmutziges Grau über, unter Abscheidung schwarzer Häutchen.

Digitized by Google

Ammoniak zu einer wässerigen Lösung gesetzt, fällt braune Flocken, die sich in Salzsäure lösen und durch Uebersättigen mit Ammoniak wieder gefällt werden können.

Kali entwickelt aus dem salzsauren Amidodiimidophenol Ammoniak, während sich die Flüssigkeit dunkelroth färbt.

Silberoxyd scheidet aus einer Lösung des Salzes Chlorsilber ab; die farblose Flüssigkeit auf dem Wasserbad eingedampft zeigt ebenfalls eine Abscheidung von braunen amorphen Flocken.

Die Amidodiimidophenolbasis ist also ebenso wenig wie die Triamidophenolbase zu isoliren.

Wird eine concentrirte Lösung von salzsaurem Triamidophenol mit Kupferchlorid versetzt, so entsteht ein in gelbrothen, im reflectirten Licht grünblauglänzenden Nadeln krystallisirendes Doppelsalz der salzsauren Amidodiimidophenolverbindung mit Kupferchlorid. Das entsprechende Platindoppelsalz erhält man, wenn eine concentrirte saure Lösung von Platinchlorid zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Amidodiimidophenol gesetzt wird, in bronzegelbglänzenden Nadeln. Beide Doppelsalze lösen sich leicht in Wasser mit blauer Farbe.

V.

Anhang.

1) Einwirkung von verdünnten Säuren auf salzsaures Amidodiimidophenol.

Wird eine wässerige, schönblaue Lösung von salzsaurem Amidodiimidophenol mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt, so geht die Flüssigkeit durch Ponceauroth in Carmoisinroth über; zuletzt nimmt dieselbe eine schwach gelbrothe Farbe an, und es zeigt sich eine mässige Gasentwickelung. Beim Erkalten zeigt sich, zumal an den Wänden des Gefässes, eine geringe Menge weisser, gut ausgebildeter Nadeln, welche unter dem Mikroskop die Form zeigen.

Die Bildung dieses Körpers ist durch Austreten von Stickstoff

Digitized by Google

erfolgt. Das Salz ist die einfach salzsaure Verbindung einer neuen Base und hat wahrscheinlich die Zusammensetzung:

$$C_6H_2(HO)(NH_2)(NH)(HO).HCl.$$

Wenigstens stimmen die für diese Formel berechneten Zahlen annähernd überein mit den durch die Analyse gefundenen Werthen.

		Ber.	Gef.
6C	= 72	41,0	40,5
8H	= 8	4,6	4,8
2N	= 28	15,9	16,4
2O	= 32	18,3	—
Cl	= 35,5	20,2	19,8
	175,5		

Dieser Körper könnte demnach als salzsaures Amidoimidohydroxyphenol bezeichnet werden. Er löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von Salzsäure wieder in weissen Nadeln auszufällen. Mit viel Brunnenwasser versetzt, zeigt derselbe nicht die, den Triamidophenolsalzen eigenthümliche Blaufärbung, ebenso entsteht auf Zusatz von Eisenchlorid zu concentrirten Lösungen keine Farbenerscheinung.

Gelbes Blutlaugensalz erzeugt selbst in verdünnten Lösungen des Salzes einen weissen, krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag.

Die schwefelsaure Verbindung dieser complicirt zusammengesetzten Base erhält man durch Vermischen einer wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure. Das Salz krystallisirt in schönen, silberglänzenden, in Wasser schwer löslichen Blättchen, welche 2 Aequivalent Krystallwasser zu enthalten scheinen. Aus den durch die Analyse gefundenen Zahlen wurde folgende Formel berechnet:

$$2[C_6H_2(HO)(NH_2)(NH)(HO).H_2]\left.\begin{matrix}\\ SO_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2(H_2O)$$

		dieselbe verlangt	gefunden ist	
12C	= 144	34,9	34,5	34,7
20H	= 20	4,9	5,0	4,9
4N	= 56	13,6	—	—
10O	= 160	38,3	—	—
S	= 32	7,8	7,9	—
	412			

Digitized by Google

Bei der geringen Anzahl von analytischen Resultaten wage ich noch nicht, Bestimmtes über die Constitution der angeführten Salze auszusprechen.

2) Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf salzsaures Amidodiimidophenol.

Zinn und Salzsäure, oder Zink und Salzsäure reduciren eine wässerige, Natriumamalgam eine saure Lösung des blauen salzsauren Amidodiimidophenolsalzes. Die blaue Flüssigkeit wird bei Eintritt der Reaction roth, dann gelblich, schliesslich farblos. Aus der mittelst Zinn und Salzsäure erhaltenen wasserklaren Lösung kann das Zinn durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden.

Beim Eindampfen liefert das Filtrat weisse, glänzende Krystallnadeln, welche das salzsaure Salz einer neuen Base sind.

Dasselbe löst sich sehr leicht in Wasser, kann durch Uebersättigen mit Salzsäure nicht gefällt werden, giebt mit Schwefelsäure versetzt, auch auf Zusatz von Alkohol keine Ausfällung und erzeugt mit Eisenchlorid eine purpurrothe Flüssigkeit. Durch vorsichtiges Zutröpfeln von Kali oder Ammoniak ist aus der concentrirten Lösung der salzsauren Verbindung die freie Basis abzuscheiden. Dieselbe krystallisirt in kleinen, weissen, zu moosartigen Gebilden gruppirten Nadeln, die an der Luft leicht verharzen.

Die Basis ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Ammoniak oder wenig Kalilauge zu einer verdünnten Lösung des salzsauren Salzes gesetzt, erzeugt eine blaue Farbe, die auf Zusatz von Säure in Carmoisinoroth übergeht und durch Uebersättigen mit Ammoniak regenerirt wird.

Die in meiner vorläufigen Notiz*) enthaltene und von Kekulé**) aufgenommene Angabe, dass durch Zink und Salzsäure aus dem blauen Salz wieder salzsaures Pikrammon, resp. Triamidophenol entstehe, beruht demnach auf einem Irrthum, hervorgerufen durch die ähnlichen Farbenerschei-

*) Zeitschrift f. Chemie 1866, p. 211.

**) Lehrbuch d. org. Chemie 1866, 3. Liefrg., p. 661.

Digitized by Google

nungen, die beim Zusatz von schwachen Alkalien zu wässerigen Lösungen der salzsauren Salze auftreten; im Uebrigen zeigen dieselben, wie aus den angeführten Reactionen hervorgeht, durchaus verschiedene Eigenschaften.

Hoffentlich werde ich später über diese beiden, aus dem Amidodiimidophenol derivirenden Basen bestimmte Auskunft geben können.

XXXI.

Ueber das Kreosot.

Von

Dr. K. Frisch.

Hofmann's Arbeit über Kreosot (dies. Journ. **96**, 225) führte zu dem Resultate, dass dasselbe unreines Phenyloxydhydrat sei. Das Material hatte er unter Versicherung seiner Reinheit aus mehreren der bedeutendsten Droguenhandlungen bezogen. Dagegen hat Herr Prof. Dr. v. Gorup-Besanez (dies. Journ. **97**, 63) erklärt, das echte Buchenholztheerkreosot sei aus dem deutschen Handel gänzlich verschwunden und könne nur noch aus den Reichenbach'schen Fabriken zu Blansko in Mähren und Dobriss in Böhmen oder durch Batka in Prag bezogen werden. Ich habe mich vergebens bemüht, aus einer dieser Bezugsquellen Kreosot zu erlangen, da auf den Reichenbach'schen Fabriken nicht mehr gearbeitet wird. Dagegen erhielt ich echtes Buchenholztheerkreosot aus der Fabrik des Vereins für chemische Industrie zu Mainz, dessen Echtheit von der Direction gewährt wird*). Das chemische Verhalten dieses Kreosots stimmt mit dem des von v. Gorup-Besanez, Hlasiwetz und Völckel untersuchten fast vollkommen überein.

Das Mainzer Kreosot ist eine ölige, das Licht stark brechende, fast farblose Flüssigkeit, mit einem geringen Stich

*) Auszug aus dem Briefe: Wir versichern Sie nun *auf unser Ehrenwort*, dass das fragliche Kreosot *echtes* und *reines Buchenholztheer-Kreosot* ist und dürfen Sie sich getrost auf uns berufen, dass wir für die Echtheit einstehen. gez. Heinrich Dietze.

Digitized by Google

ins Bräunliche, das aber dem Sonnenlichte ausgesetzt sich nicht weiter bräunte, von einem spec. Gew. von 1,0874 bei 20° C. Es zeigte einen eigenthümlichen, wesentlich von dem der Phenylsäure abweichenden Geruch, war in Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff vollkommen löslich, desgleichen in Essigsäure. Ammoniak löst es nur in geringer Menge auf und nimmt dabei eine bläulich grüne Färbung an, die immer dunkler grün werdend nach mehreren Tagen in braun übergeht. Das am Boden des Gefässes ungelöst bleibende Kreosot färbt sich braunschwarz. Kreosot mit Schwefelsäure digerirt löst sich mit rubinrother Farbe. Die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Zink zusammengebracht wird farblos. Eisenchlorid bewirkte in wässeriger Lösung nur eine Bräunung, setzte man jedoch Alkohol hinzu, oder nahm man eine alkoholische Lösung von Kreosot und eine solche von Eisenchlorid: so erhält man eine anfangs blaugrüne, später saftgrün werdende beständige Färbung. Das Kreosot krystallisirt zu erhalten ist mir nicht gelungen, obwohl ich das mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium in gut verschlossenen Gefässen behandelte Kreosot in Kältemischungen bis — 16° abkühlte. Kleesäure wurde reichlich gelöst und beim Erkalten wieder krystallinisch ausgeschieden, ebenso lösen sich darin mehrere Alkaloide und Salze. In Kalilauge, selbst in schwächerer, ist es leicht löslich und lässt man eine solche Lösung an der Luft stehen: so verdickt sie sich zu einer braunen Masse. Setzt man zu einer kalischen Lösung Aether, so nimmt dieser eine schöne blaue Färbung an, welche aber beim Umschütteln wieder verschwindet.

Dieses Kreosot mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, gab

a) 0,2205 Grm. = 0,594 CO_2 und 0,146 HO,
b) 0,3625 „ = 0,978 „ „ 0,340 „
c) 0,325 „ = 0,8765 „ „ 0,213 „

	a.	b.	c.
C =	73,47	73,58	73,55
H =	7,36	7,35	7,28

Dieses Kreosot in nicht zu grossen Quantitäten der Destillation unterworfen, begann bei 195° C. zu sieden, bei 204°

Digitized by Google

blieb der Siedepunkt stationär. Der grösste Theil des Kreosots ging bei dieser Temperatur in öligen Streifen über, während sich der Rückstand in der Retorte braun färbte und dicker zu werden schien, wodurch gegen Ende der Operation ein Steigen des Siedepunktes eintrat. Unterwirft man das bei 204° übergegangene Destillat einer nochmaligen Destillation: so hat man fast dieselben Erscheinungen wahrzunehmen, indem nicht die ganze Menge bei 204° übergeht, sondern gegen Ende der Destillation das Thermometer bis 209° steigt und auch der Inhalt der Retorte sich im Laufe der Operation bräunt.

Einen Theil des Kreosots versuchte ich durch Chlorcalcium zu entwässern, indem ich dasselbe mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium in luftdicht verschlossenen Gefässen unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen liess, dann klar abgoss und der Destillation unterwarf. Nachdem das Thermometer bis 150° gestiegen war, begann der Inhalt der Retorte stark zu stossen und die Wände derselben belegten sich mit ausgeschiedenem Chlorcalcium. Man kann daher dieses Salz nicht zur Entwässerung des Kreosots anwenden, da es sich, wie der Versuch lehrte, in Letzterem gelöst hatte. Ob sich hierbei vielleicht eine dem Chlorcalciumalkoholat ähnliche Verbindung bildet, war unmöglich nachzuweisen, da dasselbe erst bei einer Temperatur abgeschieden wird, in welcher Kreosot entweicht.

Das bei 204° übergegangene farblose Kreosot, welches sich bei Einwirkung des Sonnenlichtes nicht dunkler färbte, wurde mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt:

a) 0,264 Kreosot gaben 0,703 CO_2 und 0,173 HO.
b) 0,5535 „ „ 1,472 „ „ 0,349 „
c) 0,389 „ „ 1,0435 „ „ 0,2495 „
d) 0,3105 „ „ 0,835 „ „ 0,201 „

	a.	b.	c.	d.	nach Völckel
C =	72,64 p.C.	72,53 p.C.	73,16 p.C.	73,15 p.C.	72,68 p.C.
H =	7,27 „	7,01 „	7,12 „	7,13 „	7,10 „
O =	— „	— „	— „	— „	20,22 „
					100,00 p.C.

Die elementare Zusammensetzung meines Kreosots ist übereinstimmend mit der von Völckel gefundenen. Ausserdem stimmten der Siedepunkt und die Reactionen mit den

Digitized by Google

von Völckel und v. Gorup-Besanez angegebenen überein, so dass ich überzeugt sein konnte, echtes Buchenholztheerkreosot von gleicher Beschaffenheit, wie es die oben genannten Chemiker zu ihren Untersuchungen anwendeten, unter den Händen zu haben. Auch Hlasiwetz*) hatte mit demselben Material gearbeitet, als er aus dem Kreosot das sich als Säure verhaltende, mit dem Quajacol identische Kreosol darstellte und durch die genaue Untersuchung dieser Säure und ihrer Verbindungen das Kreosol als den einen Bestandtheil des Buchenholztheerkreosots nachwies.

Um das neutrale Kalisalz des Kreosots darzustellen, behandelte ich nach Hlasiwetz die ätherische Lösung von Kreosot mit einer gesättigten alkoholischen Kalilösung. Ich erhielt einen weissen, consistenten Krystallbrei, von welchem sich fast gar keine Mutterlauge abpressen liess und der mit Alkohol umkrystallisirt werden musste. Bessere Resultate erhielt ich aber, wenn ich Kreosot in Alkohol löste und mit einer alkoholischen Kalilösung vermischte und stehen liess. Es bildeten sich weisse, weiche, seidenglänzende Nadeln, die strahlenförmig von einem Punkte aus, dem Coffeïn ähnlich, krystallisirt waren, sich von der Mutterlauge durch Abpressen leicht befreien liessen und durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und Abwaschen mit Aether gereinigt und unter der Luftpumpe getrocknet wurden. Dieses von der Mutterlauge vollständig befreite Salz zeigt eine etwas graulichweisse Farbe, während die geringste Menge anhängender Mutterlauge dasselbe violett und braun färbt. Das von mir dargestellte Salz zeigte dieselben Reactionen, wie sie bereits Hlasiwetz gefunden. Es gelang mir auch, dasselbe aus einer concentrirten wässerigen Kalilösung und Kreosot zu erhalten; übergoss ich dieses Salz mit Aether: so nahm derselbe eine schön blaue, beim Umschütteln verschwindende Farbe an.

0,409 Grm. des unter der Luftpumpe getrockneten Salzes gaben 0,135 kohlensaures Kali = 22,45 p.C. Kali.

0,616 Grm. gaben 0,253 Grm. schwefelsaures Kali = 22,21 p.C. Kali.

*) Dies. Journ. 75, 1.

Digitized by Google

0,376 Grm. gaben 0,123 Grm. kohlensaures Kali = 22,26 p.C. Kali.

Die Berechnung verlangt 22,17 p.C. KO.

Da dieses Salz die Zusammensetzung von Hlasiwetz's kreosolsaurem Kali besass, mithin Kreosol als der eine Bestandtheil auch meines Kreosots gefunden war: so konnte ich diese von Hlasiwetz so wohl charakterisirten Verbindungen bei meiner Arbeit bei Seite lassen und hatte nur mein Augenmerk auf den neben dem Kreosol vorhandenen Bestandtheil zu richten.

Schon Hlasiwetz hatte den Versuch gemacht, die Mutterlauge seiner Kalisalze zur Isolirung des anderen Körpers zu benutzen, doch mit wenig günstigem Erfolg. Ich hatte dieselben Erfahrungen zu machen: denn die Mutterlaugen enthalten immer noch beträchtliche Mengen des Kalisalzes und des Kreosols gelöst und wurden dieselben immer noch durch alkoholische Eisenchloridlösung grün gefärbt. — Da sich direct der andere Bestandtheil des Kreosots von dem Kreosol nicht trennen lässt: so konnte er nur durch seine Derivate erkannt werden. Es war hierbei besonderer Werth zu legen auf das Verhalten des Kreosots gegen Salpetersäure, da Hlasiwetz beim Nitriren seines Kreosols keine krystallisirbaren Nitroproducte, sondern schliesslich nur Kleesäure erhielt. Trat ein krystallinisches Nitroproduct auf: so konnte es nur von dem anderen Bestandtheil im Kreosot herrühren. Ausserdem waren die Chlorverbindungen zu berücksichtigen, da Hofmann aus dem Kreosot Colaranil bekommen hatte und dieses nicht aus Kreosol entsteht und ferner noch das Verhalten des Kreosots gegen Schwefelsäure.

Beim Nitriren des Kreosots ist die Einwirkung eine äusserst heftige, wesshalb es am besten ist, das Kreosot tropfenweise zur Salpetersäure zu bringen. Es bildet sich neben viel Oxalsäure ein harzartiger Körper, der, nachdem die Kleesäure durch Waschen mit Wasser entfernt ist, sich beim Kochen mit Salpetersäure zu einem seideglänzenden, hellgelben Harze verwandelt, welches in kaltes Wasser gegossen, fest und brüchig wird und aus welchem Alkohol eine krystallisirende Substanz auszieht. Diese wiederholt aus Alkohol umkrystalli-

Digitized by Google

sirt, stellte hellgelbe Prismen dar, die vorsichtig erwärmt zu einem in der Kälte krystallinisch erstarrenden braungelben Oel schmelzen, beim Erhitzen lebhaft mit heller Flamme abbrennen. In Aether und Alkohol sind die Krystalle leicht löslich, in Wasser schwer mit intensiv gelber Farbe. Die wässerige Lösung reagirt sauer, färbt intensiv und dauernd gelb und schmeckt stark bitter. 0,510 Grm. der Säure waren in 38,960 Wasser von 20° C. löslich, mithin 1 Theil in 76,5 Th. Wasser. Schwefelsaures Eisenoxydul und Baryt färbten die gelöste Säure blutroth, indem sich Pikraminsäure bildete. Kochende Kalilauge entwickelte aus dem Nitroproduct Ammoniak und diese Lösung beim Uebergiessen mit Schwefelsäure salpetrige Säure. Concentrirte Schwefelsäure löste sie unverändert auf. Eine alkoholische Lösung der Säure mit Ammoniak versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, färbte die Flüssigkeit dunkel. Beim Stehenlassen nahm sie eine tiefrothe Farbe an und darin hatten sich braunschwarze Nadeln von amidinitrophenylsaurem Ammoniak gebildet. Cyankalium wurde durch die Säure roth gefärbt.

a) 0,301 Grm. der Säure gaben mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferdrehspähnen verbrannt 0,0455 Grm. HO und 0,346 CO_2.

b) 0,538 Grm. Substanz gaben 0,0675 Grm. HO und 0,6155 CO_2.

c) 0,620 Grm. der Säure mit CuO und Kupferdrehspähnen verbrannt gaben 99 C.C. N bei 10° C. und 741,63 Mm. Barometerstand. Corr. = 91,955 C.C. Gas = 0,114469 Grm. N = 18,47 p.C.

		Ber.	Gef. a.	Gef. b.	Gef. c.
C_{12}	=	31,4 p.C.	31,34 p.C.	31,2 p.C.	— p.C.
H_3	=	1,3 „	1,67 „	1,41 „	— „
N_3	=	18,4 „	— „	— „	18,47 „
O_{14}	=	48,9 „	— „	— „	— „
		100,0 p.C.			

War das eben beschriebene Verhalten dieser Säure und deren elementare Zusammensetzung schon hinreichend, sie als Trinitrophenylsäure zu erkennen, so geschah diess noch vollständiger durch das Kalisalz, welches ich durch Sättigen der

Digitized by Google

Säure mit doppeltkohlensaurem Kali darstellte und das die bekannten Eigenschaften des pikrinsauren Kalis zeigte. Beim Erhitzen dunkler werdend, dann schmelzend, explodirte es zuletzt heftig unter Zurücklassung einer leicht verbrennlichen Kohle. In kaltem Wasser war das Salz schwer, aber mit intensiv gelber Farbe löslich, in kochendem jedoch leichter. 29,550 Grm. bei 17,5° C. gesättigter Lösung von pikrinsaurem Kali enthielt 0,1105 Grm. gelöst; mithin 1 Th. in 267,5 Th. Wasser. In Alkohol war das Salz zwar schwer, aber mit intensiv gelber Farbe löslich, eine Eigenschaft, die mich veranlasste, Löslichkeitsbestimmungen mit pikrinsaurem Kali zu machen, da angenommen wird, dass dieses Salz in jenem Lösungsmittel unlöslich sei *).

0,552 Grm. des Salzes gaben 0,178 schwefelsaures Kali = 17,42 p.C.

0,695 Grm. des Salzes gaben 0,226 schwefelsaures Kali = 17,59 p.C.

---

*) Vom pikrinsauren Kali wird ziemlich allgemein angenommen, dass dasselbe in Alkohol unlöslich sei. Diess ist unrichtig. Ich habe einige Versuche über die Löslichkeit des Salzes in Wasser und Alkohol angestellt, da ausser der Bestimmung von Liebig, nach welcher 1 Th. des Salzes in 14 Th. kochenden Wassers löslich ist, eine Angabe der Löslichkeit dieses wichtigen Salzes bei anderen Temperaturen nicht existirt. Das zu diesen Versuchen dienende Material stellte ich mir durch Sättigen reiner Pikrinsäure mit doppeltkohlensaurem Kali und mehrmaliges Umkrystallisiren dar. Die Bestimmungen wurden so ausgeführt, dass ich eine überschüssige Menge des Salzes mit dem betreffenden Lösungsmittel kochte, dann 24 Stunden lang der angegebenen Temperatur unter öfterem Umschütteln aussetzte, abfiltrirte und in der abgewogenen Lösung durch Abdampfen das pikrinsaure Kali bestimmte.

36,045 Grm. einer alkoholischen Lösung (Alkohol von 90 p.C.) bei 20° C. gesättigt, gaben 0,049 pikrinsaures Kali.

30,487 Grm. alkoholischer Lösung von 0° enthielten 0,018 Grm. Salz gelöst.

20,224 Grm. einer wässerigen Lösung von 20° C. hinterliessen 0,074 Grm. des Salzes.

37,027 Grm. wässeriger Lösung, die 24 Stunden lang in Eiswasser gestanden, gaben 0,084 trocknes Salz.

Demnach ist ein Theil pikrinsaures Kali in 735,6 Th. Alkohol von 20° C.; in 1138 Th. Alkohol von 0°; in 273,3 Th. Wasser von 20° C. und in 440,8 Th. Wasser von 0° löslich.

Digitized by Google

Der gefundene Kaligehalt stimmt genau überein mit dem des pikrinsauren Kalis, welches 17,51 p.C. KO enthält.

Kreosot mit Schwefelsäure digerirt und mit Wasser verdünnt, lässt mit Salpetersäure gekocht neben Oxalsäure ein beim Erkalten festwerdendes, hellgelbes, mit Krystallen durchsetztes Harz entstehen, welches mit Ammoniak ausgezogen beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung lange, feine, gelbe, seideglänzende Nadeln anschiessen liess, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in kochendem Wasser leicht löslich waren. Die heisse wässerige Lösung mit Salpetersäure versetzt liess beim Erkalten säulenförmige Krystalle entstehen, die durch wiederholtes Umkrystallisiren blond wurden, beim vorsichtigen Erhitzen schmolzen und theilweise unverändert sublimirten; beim schnellen Erhitzen jedoch rasch abbrennen. Von Schwefelsäure wurden diese Krystalle unzersetzt gelöst und durch Wasser wieder abgeschieden. Schwefelsaures Eisenoxydul und Barytwasser gaben eine der Pikraminsäure ähnliche rothe Färbung. Zink und verdünnte Schwefelsäure lösten die Säure zu einer schön dunkel rosenrothen Flüssigkeit, die sich durch Ammoniak grün färbte. Diese Eigenschaften liessen auf Dinitrophenylsäure schliessen und diess wurde durch die Verbrennung bestätigt:

a) 0,856 der Säure gaben 1,205 CO_2 und 0,195 HO.

b) 0,763 „ „ „ 1,085 „ „ 0,158 „

	Ber.	a.	b.
C_{12} =	39,1 p.C.	38,33 p.C.	38,78 p.C.
H_4 =	2,2 „	2,53 „	2,3 „
N_2 =	15,2 „	— „	— „
O_{10} =	43,5 „	— „	— „
	100,0 p.C.		

Das Kalisalz dieser Säure erhielt ich durch Abstumpfen derselben mit zweifach kohlensaurem Kali in orangefarbenen kleinen Nadeln, die beim Erwärmen dunkler wurden, beim Erkalten ihre frühere Farbe wieder annahmen. In Wasser schien es etwas leichter löslich zu sein als das pikrinsaure Kali.

0,527 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,203 Grm. schwefelsaures Kali = 20,83 p.C. KO.

0,635 Grm. gaben 0,2455 Grm. KO,SO_3 = 20,9 p.C. Kali.

Digitized by Google

Das dinitrophenylsaure Kali verlangt 21,17 p.C. Kali.

Wie Hlasiwetz gefunden, verwandelt sich beim Nitriren das Kreosol in Kleesäure. Diese Nitroproducte müssen also von dem neben dem Kreosol im Kreosot enthaltenen Körper stammen und die gefundene Pikrinsäure, besonders aber die Dinitrophenylsäure bezeichnen diesen als einen Phenylkörper.

Behandelt man Kreosot mit Salzsäure und chlorsaurem Kali unter Mitwirkung von anfangs gelinder Wärme: so erfolgt eine lebhafte Reaction. Das Kreosot wird unter starkem Aufschäumen dicker und braun und man erhält nach dem Erkalten und Stehenlassen zwei Schichten, von denen die eine consistentere sich zu Boden setzt und die andere schaumartige und hellgelbe von der Salzlauge getragen wird. Diese Masse wurde öfters von dem sich bildenden und anhängendem Chlorkalium durch Auswaschen befreit und die Chlorung so lange fortgesetzt, bis die Masse pflasterartige Consistenz erlangt hatte und mit Krystallen durchsetzt schien. Eine Probe mit kaltem Weingeist ausgewaschen und darauf in kochendem Alkohol gelöst, schied gelbe glänzende Schüppchen aus, welche durch Umkrystallisiren gereinigt und sublimirt wurden. Der zum Umkrystallisiren verwendete Alkohol nahm beim längeren Stehen eine röthliche Farbe an; ebenso wurden auch die hellen goldgelben Schüppchen bei längerem Liegen auf dem Filter oder an der Luft dunkler.

Vor der Sublimation schmolzen die Krystalle theilweise unter Bräunung.

a) 0,5315 Grm. des Sublimats mit Kalk geglüht, in Salpetersäure gelöst und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, gaben 1,139 Grm. AgCl = 0,28156 Cl = 52,97 p.C. Cl.

b) 0,813 Grm. gaben 1,742 Grm. AgCl = 52,96 p.C. Cl.

Das Hexachlorxylon von v. Gorup-Besanez verlangt 50,35 p.C. Cl.

Diese glänzenden Schüppchen, die durchaus gleichartig erschienen und nicht vermuthen liessen, dass sie zwei verschiedene Producte enthielten, wurden von Schwefelsäure erst in der Hitze zersetzt. Vorsichtig mit Kali unter gelinder

Digitized by Google

Erwärmung behandelt, lösten sich die Schuppen zu einer purpurrothen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten eine braune humusartige Substanz absetzte und neben dieser bildeten sich schöne rothe Krystalle, welche mit Salzsäure zersetzt hellrothe Schüppchen von Chloranilsäure gaben. Dieses Kalisalz, sowie die daraus dargestellte Säure liessen keinen Zweifel übrig, dass in dem gechlorten Körper Chloranil vorhanden sei. Die Reaction des Kalis auf die gelben Schüppchen muss aber sehr vorsichtig sowohl mit nicht zu concentrirter Lösung, als auch unter möglichster Vermeidung höherer Temperatur geschehen, da man sonst statt einer purpurrothen eine braune Flüssigkeit erhält, die beim Erkalten nur humusartige Körper absetzt.

Neben dem Chloranil war aber ein diesem in seinen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlicher Körper in diesen Krystallen enthalten, der, wie aus der Chlorbestimmung hervorgeht, einen geringeren Chlorgehalt als das Chloranil haben musste. Um die Beschaffenheit dieses Körpers festzustellen, verfuhr ich ganz wie v. Gorup-Besanez bei der Darstellung seines Hexachlorhydroxylons, da die Vermuthung nahe lag, dass er niedriger gechlorte Chinone als das Chloranil enthalten könne und diese sich durch Behandlung mit schwefliger Säure am besten charakterisiren.

Die mit Wasser zerriebenen Schüppchen wurden demnach mit schwefligsaurem Gas bis zur Sättigung der Flüssigkeit behandelt, einige Tage stehen gelassen und gekocht. Es hatte sich neben schmutzig weissen Krystallen, die die Gestalt des Chloranils beibehalten, ein weisses Pulver ausgeschieden. Die gesammelten Krystalle und das weisse Pulver wurden nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser durch Aether und Alkohol gelöst. Es schieden sich beim Verdunsten dieser Lösung perlmutterglänzende grauweisse Blättchen aus und an den Wänden des Gefässes hatten sich lange prachtvolle dunkelviolette, im auffallenden Lichte schwarzgrüne Nadeln gelagert, welche Aehnlichkeit mit dem grünen Chinon-Hydrochinon hatten, nur dunkler als dieses waren. Diese Krystalle für sich sorgfältig gesammelt waren in kaltem Wasser unlöslich, wurden durch Alkohol und Aether, in denen sie leicht löslich sind, theilweise zersetzt, indem sich mit den vorigen

Digitized by Google

zugleich die unten beschriebenen Krystalle abschieden. In heisser Essigsäure waren sie ebenfalls löslich und krystallisirten daraus theils unverändert, theils verändert heraus. In verdünntem Ammoniak lösten sie sich mit smaragdgrüner Farbe, die bald darauf in eine rubinrothe überging. Salzsäure fällte aus dieser Lösung einen corallenrothen Niederschlag. Verdünnte Kalilauge verhielt sich dem Ammoniak ähnlich. Durch Salpetersäure entstanden Prismen von Dichlorchinon.

Die schmutzig weissen Krystallblättchen, welche sich in grösserer Menge als die violetten Nadeln abgeschieden hatten, wurden, nachdem sie durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt, durch Kalilauge ebenfalls, aber ohne Farbenveränderung, gelöst. Bei längerem Stehen wurde die Lösung aber grün und später roth. Ammoniak löste die Krystalle mit gelber Farbe, die bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in eine violette überging. Wurde jedoch die ammoniakalische Lösung der Luft ausgesetzt: so färbte sie sich erst grün, dann roth, unter Abscheidung einer schmutzig braunen Substanz. Schwefelsäure war ohne Einwirkung. Unterchlorigsaures Natron zu einer alkoholischen Lösung der Krystalle gesetzt, bewirkt eine tiefgrüne Färbung unter Abscheidung von gleich gefärbten Krystallen.

Diese weissen Krystalle zeigten Reactionen, wie das Dichlorhydrochinon und das Tetrachlorhydrochinon, während die oben beschriebenen schönen schwarzgrünen Nadeln sich als Dichlorchinon-Dichlorhydrochinon ergaben. Aus der Bildung dieser Verbindungen geht aber hervor, dass mein ursprünglich gechlortes Product ein Gemisch von Chloranil mit Bichlorchinon war.

v. Gorup-Besanez hatte, nachdem er auf gleiche Weise sein Hexachlorxylon mit schwefliger Säure behandelt, ebenfalls dunkelviolette Nadeln und blonde Prismen erhalten. Durch Kochen mit viel Wasser entstanden die dunkelvioletten Nadeln. Kali färbte dieselben grün und später roth; caustisches Ammoniak verhielt sich ähnlich; concentrirte Salpetersäure verwandelte sie nach längerem Einwirken in goldgelbe Blättchen. Durch unterchlorigsaures Natron hingegen wurden sie nur in gelbe Blättchen verwandelt.

Digitized by Google

Die schwarzen Nadeln v. Gorup-Besanez's lösten sich beim Erwärmen mit Kali und Ammoniak mit rothbrauner Farbe, wobei die Krystalle schmutziggrün, hellgrün und blassgelb wurden. Dasselbe Verhalten habe ich auch beobachtet, wenn ich meine Nadeln mit concentrirter Kalilauge und mit nicht verdünntem Ammoniak in der Wärme behandelte, während mit verdünnten Lösungen und in der Kälte die oben angeführten Reactionen des Dichlorchinon-Dichlorhydrochinons auftraten.

Es zeigen das blonde und das violette Hexachlorhydroxylon von v. Gorup-Besanez mit Ausnahme einiger nur sehr unbedeutender Abweichungen ein solches ähnliches Verhalten wie das Bi- und Tetrachlorhydrochinon, dass wohl der Schluss Hofmann's einige Berechtigung zu haben scheint, nach welchem dieses Hexachlorxylon ein Gemisch von beiden obengenannten gechlorten Chinonkörpern ist.

Wenn meine Voraussetzungen richtig: so musste mein gechlortes Product in Chloranil vollständig übergeführt werden können. Der Process der Chlorung geht sehr langsam vor sich. Nachdem die Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure noch 12 Stunden lang fortgesetzt worden war und eine Probe, wie oben angegeben, auf den Chlorgehalt geprüft wurde, gaben 0,240 Grm. Krystalle 0,534 Grm. Chlorsilber, entsprechend 55 p.C. Cl. Nach weiterer fünfzehnstündiger Chlorung waren endlich die Schüppchen vollständig in Chloranil übergegangen, welche, nachdem sie durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, sich weder durch Farbe, Krystallform, noch sonstige äussere Eigenschaften von den zuerst untersuchten Krystallen unterschieden.

0,288 Grm. sublimirtes Chloranil mit Kalk geglüht, durch Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt, gaben 0,6670 AgCl = 0,16488 Cl = 57,25 p.C. Cl. Das Chloranil verlangt 57,7 p.C. Cl.

Die erhaltene Menge Chloranil war der angewendeten Menge Kreosots nach eine verhältnissmässig sehr geringe. Das Chloranil konnte sich nur aus dem neben dem Kreosol im Kreosot enthaltenen Bestandtheil gebildet haben und liess als

Digitized by Google

diesen einen Phenylkörper vermuthen. In dem Alkohol, welcher nach der Behandlung des ursprünglich gechlorten Harzes mit Weingeist zur Isolirung des Chloranils verwendet war, hatte sich ein Harz gelöst, welches nach Abdestillation des Alkohols als ein goldgelbes, dickes, klebriges, zähes Harz von unangenehmem Geruch zurückblieb. In Wasser war es vollständig unlöslich, ebenso in Essigsäure.

Uebergiesst man dieses Harz mit Salpetersäure: so färbt es sich dunkler; beim Erwärmen nimmt es eine rothe Färbung an und bei fortgesetztem Erhitzen geht der grösste Theil in einen schönen purpurrothen Schaum über, der sich grösstentheils beim Erkalten wieder harzartig zu Boden setzt. Ein krystallisirtes Nitroproduct daraus zu erhalten, ist mir trotz lange fortgesetzten Nitrirens nicht gelungen.

Behandelt man Kreosot mit englischer Schwefelsäure: so löst sich dasselbe unter Erwärmung mit violettrother Farbe auf. Auf Zusatz von Wasser wird das Kreosot wieder in öligen gefärbten Tropfen ausgeschieden. Lässt man aber das Gemisch von Kreosot und Schwefelsäure 24 Stunden lang bei 50° stehen: so wird die Masse sehr dickflüssig und löst sich vollständig ohne Kreosotabscheidung in Wasser zu einer tief rubinrothen Flüssigkeit auf, welche mit Zink farblos wird, an der Luft sich wieder röthet. Die rothe Lösung mit kohlensaurem Baryt abgestumpft, enthält ein Barytsalz gelöst, welches nach Eindampfen der Flüssigkeit bei gelinder Wärme unter der Luftpumpe in kugeligen Massen krystallisirt. Durch Umkrystallisiren konnte das Salz fast farblos erhalten werden, gab aber beim Lösen in Wasser, in welchem es sehr leicht löslich ist, immer eine bräunlichrothe Lösung. In heissem Alkohol löst sich das Salz schwerer als in Wasser und bildet nach dem Erkalten aus verdünnten Lösungen eine durchsichtige Gallerte, beim Erkalten aus gesättigten Lösungen aber eine breiartige Substanz. Dieselbe gelatinöse Masse bildet sich, wenn man eine wässerige Lösung des Salzes mit Alkohol versetzt.

Das aus Wasser umkrystallisirte und durch Nachwaschen mit Alkohol gereinigte Salz wurde im luftleeren Raume getrocknet.

Digitized by Google

1,043 Grm. unter der Luftpumpe getrocknet verloren bei 100° 0,094 HO = 9 p.C.

Die folgenden Analysen wurden mit bei 100° getrocknetem Salze ausgeführt:

a) 0,560 Grm. gaben 0,259 Grm. BaO,SO_3 = 46,25 p.C.

b) 0,970 „ „ 0,449 „ „ = 46,29 „

c) 0,848 „ wurden mit Salpetersäure oxydirt und gaben mit Chlorbaryum gefällt 0,786 Grm. BaO,SO_3.

d) 0,870 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferdrehspähnen und Bleihyperoxyd verbrannt, gaben 0,907 CO_2 und 0,216 HO.

e) 0,494 gaben 0,521 Grm. CO_2 und 0,114 HO.

	Ber.	Gef.					
		d.	e.	a.	b.	c.	
C_{12} =	28,73 p.C.	28,42 p.C.	28,77 p.C.	— p.C.	— p.C.	— p.C.	
H_6 =	2,35 „	2,75 „	2,5 „	— „	— „	— „	
O_2 =	6,44 „	— „	— „	— „	— „	— „	
BaO =	30,56 „	— „	— „	30,34 „	30,36 „	— „	
$2SO_3$ =	31,92 „	— „	— „	— „	— „	31,79 „	
	100,00 p.C.						

Es ergiebt sich also für dieses Salz die Formel

$$C_{12}H_5O,SO_3,HO,BaO,SO_3,$$

dieselbe, die Laurent für seinen sulfophenissauren Baryt gefunden hatte. In den meisten chemischen Werken ist dieser als $C_{12}H_5OSO_3,BaOSO_3$ aufgeführt. Es lässt sich jedoch das eine Aequivalent Wasser aus der Verbindung nicht entfernen, da sie bei 100° getrocknet, obige Zusammensetzung besitzt und in höheren Temperaturen sich zersetzt.

Das Barytsalz, welches ich in Alkohol gelöst, aus diesem krystallisirt und bei 100° getrocknet hatte, zeigte eine von den vorigen Salzen abweichende Zusammensetzung, indem der Alkohol wohl etwas zersetzend eingewirkt hatte.

0,441 Grm. gaben 0,195 Grm. BaO,SO_3 = 29,02 p.C. BaO.

0,840 „ „ 0,375 „ „ = 29,05 „ „

0,435 „ „ 0,494 CO_2 und 0,113 HO = 30,9 p.C. C und 2,88 p.C. H.

0,9765 Grm. gaben 1,104 CO_2 und 0,2645 HO = 30,84 p.C. C und 3,01 p.C. H.

Digitized by Google

Kreosotschwefelsäure mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat digerirt, löst dieses zu einer röthlich gefärbten Flüssigkeit, die eingedampft pflasterartig wurde und diese Consistenz auch unter der Luftpumpe beibehielt. Diese Bleiverbindung nahm bei gewöhnlicher Temperatur, im luftleeren Raume getrocknet, täglich an Gewicht ab und ergab selbst nach vier Wochen keine constanten Wägungsresultate. Bei 100° entwickelten sich Dämpfe und auch ein unangenehmer Geruch, welcher bei dem Barytsalz nicht wahrzunehmen gewesen war. Nachdem kein Gewichtsverlust mehr stattfand, bestimmte ich den Bleioxydgehalt der Präparate, die sich im Wasser noch vollständig lösten.

a) 2,334 Grm. gaben 1,304 Grm. PbO,SO_3 = 41 p.C. PbO.
b) 1,908 „ „ 1,040 „ „ = 40,06 p.C. PbO.

$C_{12}H_5O,SO_3,PbO,SO_3$ würde 40,3 p.C. PbO verlangen.

Da das phenylschwefelsaure Bleioxyd keine krystallisirbare Verbindung ist: so hängt diesem aus dem Kreosot bereiteten noch das Kreosol an, welches beim Barytsalz in der Mutterlauge bleibt. Dieses entweicht erst vollständig bei höherer Temperatur.

Kreosot mit Kalkhydrat behandelt, gab eine krümelige feste Masse, die nach einiger Zeit eine violette Farbe annahm. Wasser wirkte schwer lösend; es wollte mir jedoch nicht gelingen, aus dieser Lösung eine constante Verbindung darzustellen, da beim Eindampfen das Kreosot bereits durch Kohlensäure verdrängt und verflüchtigt wird.

Behandelte ich das Kreosot mit oxydirenden Substanzen, wie die Lösung desselben in Schwefelsäure mit saurem chromsauren Kali: so ändert sich der specifische Geruch des Kreosots in einen angenehm aromatischen um; die Flüssigkeit wird dunkelbraun, fast schwarz und setzt eine harzartige schwarze Masse ab, die mit Wasser ausgewaschen, bröckelig wird, in Alkohol löslich ist, in Kali und Ammoniak sich theilweise mit dunkelbrauner Farbe löst und braune humusartige Körper zurücklässt. Gegen Säuren verhielt sich die Substanz indifferent.

Fast dasselbe Verhalten wie gegen saures chromsaures

Digitized by Google

Kali zeigte Kreosotschwefelsäure gegen Oxalsäure. Es trat beim Erwärmen Entwickelung von Kohlensäure ein, die Flüssigkeit wurde immer trüber, zuletzt schwarzbraun, wobei sich eine schwarze harzige Masse ausschied, die nach dem Auskochen mit Wasser spröde wurde, in Alkohol etwas löslich war und von Kali und Ammoniak unvollständig zu einer röthlich braunen Flüssigkeit gelöst wurde.

Ein neutrales Bleisalz aus dem Kreosot darzustellen, um aus diesem das Aequivalent desselben zu bestimmen, gelang nicht, basische Verbindungen aber sind für den beabsichtigten Zweck natürlich ungeeignet. Ich versuchte das Verhalten einer alkoholischen Lösung von Kreosot gegen essigsaures Bleioxyd, ebenso auch eine essigsaure Lösung von Kreosot gegen dasselbe Reagens, erhielt aber keine Fällungen.

Nach den vorliegenden Resultaten, besonders der Bildung von Pikrinsäure, Dinitrophenylsäure, von Phenylschwefelsäure und Chloranil glaube ich berechtigt zu sein, in dem Kreosot neben dem Hlasiwetz'schen Kreosol einen Phenylkörper anzunehmen.

Aus den Elementaranalysen des Kreosots, wie sie v. Gorup-Besanez, Ettling, Völckel und ich ausgeführt haben und bei denen die ersteren beiden und die letzteren beiden ziemlich übereinstimmend ausgefallen sind, scheint hervorzugehen, dass das nach dem Reichenbach'schen Verfahren durch wiederholtes Behandeln mit Aetzkali dargestellte Kreosot keine constante Zusammensetzung besitzt, wie auch v. Gorup-Besanez in seiner Zusammensetzung des Kreosots hervorhebt: denn er hat durch eigene Versuche gefunden, dass durch wiederholtes Behandeln mit Kali der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt herabgedrückt und der Sauerstoffgehalt erhöht wird und er vermuthet, dass das Kreosot sich durch fortgesetzte Behandlung mit Kali zu Quajacol oxydiren liesse, mit welchem es so bedeutende Aehnlichkeiten hat. Diese von ihm theoretisch gefolgerte Annahme hat sich auch insofern durch die Arbeiten von Hlasiwetz bestätigt, als derselbe wirklich im Kreosot Quajacol gefunden hat, das Quajacol jedoch $C_{16}H_{10}O_4$ zusammengesetzt findet, während das von v. Gorup-Besanez gemeinte Völckel'sche Quajacol aus

Digitized by Google

$C_{15}H_8O_4$, wahrscheinlich einem Gemenge des Quajacols mit einem ihm homologen Körper besteht.

Es wäre wohl eher anzunehmen, dass durch Behandeln mit Kali ein schwer von dem Kreosot zu trennendes, mit demselben homolog siedendes Oel, wahrscheinlich ein Kohlenwasserstoff, nach und nach entfernt wird und dass die Einwirkung des Kalis, wie auch Völckel gefunden hat, bei einem gewissen Punkt keinen Einfluss mehr auf die Zusammensetzung des Kreosots hat. Ist dieses Stadium gekommen: so weicht das so gereinigte Kreosot insofern von dem mit höherem Kohlenstoffgehalte ab, als es in gewöhnlicher Essigsäure sich auflöst und auch in verdünnter Kalilauge vollständig löslich ist.

Es lässt sich auch kaum auf eine andere Weise der gleiche und constante Siedepunkt eines Kreosots von 75 p.C. C und von 73 p.C. Kohlenstoff erklären, wenn man nicht in ersterem einen mit dem Kreosot homolog siedenden Körper annimmt, der durch die Behandlung mit Kali entfernt wird: denn eine Zersetzung des Kreosots würde den Siedepunkt verändern, in diesem Falle ihn, da eine Kohlenstoffverminderung eintritt, herabdrücken. Ausserdem ist es von Interesse, dass mit der Abnahme von Kohlenstoff und Wasserstoff das spec. Gew. zunimmt und auch dieses spricht für die Annahme eines Kohlenwasserstoffes, da diese ein niedriges spec. Gew. besitzen. So fanden:

Ettling: bei 75,72 p.C. C und 7,80 p.C. H ein spec. Gew. von 1,037 b. 20° C.

v. Gorup-Besanez: bei 75,21 p.C. C und 7,92 p.C. H ein spec. Gew. von 1,046—1,049 b. 11,5° C.

v. Gorup-Besanez: bei 74,8 p.C. C und 7,8 p.C. H ein spec. Gew. von 1,057 b. 13° C.

Völckel: bei 72,68 p.C. C und 7,10 p.C. H ein spec. Gew. von 1,076 b. 15,5° C.

und nach meiner Bestimmung: bei 72,9 p.C. C und 7,1 p.C. H ein spec. Gew. von 1,0874 b. 20° C.

Das Kreosot ist als eine eigenthümliche chemische Verbindung zu betrachten, welche aus dem dem Quajacol gleichen Kreosol und einem Phenylkörper besteht. Würde man in dem Kreosot mit Hlasiwetz ein dem Phenyl homologes Radical

Digitized by Google

annehmen, so würden wohl auch dem Phenyl homologe Derivate resultirt haben, wie wir solche aus dem Steinkohlentheerkreosot in den Kresylverbindungen kennen und aus eben diesem Grunde ist die Annahme unrichtig, nach welcher viele Chemiker das Kreosot für Kresylalkohol halten. Diesem steht ferner die Beobachtung Fairlie's entgegen, dass bei dem Sieden seines Kresyloxydhydrats der anfangs stationäre Siedepunkt im Laufe der Destillation mehr und mehr sinkt in Folge einer Zersetzung des Kresylalkohols in Phenylalkohol, Eigenschaften, welche vollständig unseren Beobachtungen zuwiderlaufen *).

Nach vorliegenden Untersuchungen und den Elementaranalysen von Völckel und mir kann man das Kreosot als eine dem sauren Kalisalz des Kreosols entsprechende Verbindung betrachten, in welchem an Stelle des Kaliums Phenyl eingetreten ist: denn das Kreosol ist geneigt, wie aus dem Kalisalze und den Bromverbindungen desselben hervorgeht, saure Verbindungen einzugehen.

Die Formel würde sich nach der Elementaranalyse herausstellen als:

$$C_{16}H_{10}O_4, C_{16}H_9(C_{12}H_5)O_4 + HO.$$

		Ber.	Mittel: Völckel's Analyse.	Mittel bei meiner Analyse.
C_{44}	=	73,12	72,68	72,9
H_{25}	=	6,94	7,10	7,1
O_9	=	19,94	20,22	20,0
		100,00	100,00	100,0

Noch erlaube ich mir zur praktischen Prüfung des Kreosots auf seine Reinheit hervorzuheben, dass Kreosot aus Buchenholztheer in seiner alkoholischen Lösung mittelst Eisenchlorid grün gefärbt wird, eine alkoholische Lösung von Phenyloxydhydrat sich aber nur bräunt; eine wässerige Kreosotlösung hingegen durch dasselbe Reagens nicht angezeigt wird, während Phenylalkohol die bekannte blaue Färbung giebt.

*) Kresylalkohol weicht in seinem Siedepunkte von dem Gesetze der Erhöhung des Siedepunktes homologer Reihen um 19° bei C_2H_2 ab, indem er dem Phenylalkohol homolog 194 + 19° = 213° sieden müsste.

Digitized by Google

XXXII.

Ueber die Verwandlung der aromatischen Monamine in kohlenstoffreichere Säuren.

Von

Prof. Hofmann.

(A. d. Sitzungsber. d. Berl. Akad. Nov. 1866.)

In einer früheren der Akademie vorgelegten Abhandlung (dies. Journ. 97, 267) habe ich die Bildung des *Methenyldiphenyldiamins*, eines von mir schon vor Jahren mittelst Chloroform aus Anilin erhaltenen Körpers, auf einem neuen Wege, nämlich durch die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf eine Mischung von Phenylformamid und Anilin, beschrieben.

Bei der Fortsetzung dieser Versuche musste das Phenylformamid und später auch das Tolylformamid in grösserer Menge bereitet werden. Ich habe diese Körper mehrfach durch die Einwirkung der betreffenden Monamine auf den Ameisensäure-Aether gewonnen, bin jedoch wegen der Schwierigkeit, welche die Beschaffung grösserer Mengen Ameisensäure noch immer bietet, neuerdings zu der älteren Methode, nämlich Destillation der oxalsauren Monamine wieder zurückgekehrt, da ich gefunden habe, dass man die Bildung der Formylverbindungen vollkommen in der Hand hat, wenn man die geeigneten Verhältnisse wählt.

Bei der Destillation des secundären Anilinoxalats bildet sich nach Gerhardt als Hauptproduct *Diphenyloxamid*, während das *Phenylformamid* eigentlich nur als Nebenproduct auftritt. 1 Mol. Oxalsäure und 2 Mol. Anilin liefern bei der Destillation in der That fast ausschliesslich Diphenyloxamid, indem sich einfach 2 Mol. Wasser aus dem zunächst gebildeten secundären Anilinoxalat abspalten.

$$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left[\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N\right] = \left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ (C_6H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2H_2O.$$

Nichts aber ist leichter als die Reaction fast ausschliesslich für die Bildung des Phenylformamids zu verwerthen. Lässt man nämlich 1 Mol. Oxalsäure auf 1 Mol. Anilin (oder

Digitized by Google

selbst 3 Mol. Oxalsäure auf 2 Mol. Anilin) einwirken, und trägt man überdiess Sorge, rasch eine möglichst hohe Temperatur zu geben, so bildet sich fast nur Phenylformamid, indem aus dem zunächst gebildeten primären Anilinoxalat nunmehr 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Kohlensäure austreten.

$$\left.\begin{matrix}(C_2^{II}O_2)\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CHO\\ C_6H_5\\ H\end{matrix}\right\}N + H_2O + CO_2.$$

Das Destillat ist eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche auf Zusatz von starker Natronlauge alsbald zu der krystallinischen Verbindung von Phenylformamid und Natron erstarrt. Für die Darstellung des früher von mir beschriebenen Methenyldiphenyldiamins ist dieses Rohproduct, welches stets noch eine gewisse Menge Anilin enthält, hinlänglich rein. Man hat es nur mit Phosphortrichlorid zu behandeln, um reichliche Mengen der Methenylverbindung zu erhalten.

Es hat sich aber gleichzeitig bei der Einwirkung der Oxalsäure auf das Anilin bei hoher Temperatur eine ganze Reihe anderer Reactionen vollendet, welche obwohl der betrachteten gegenüber untergeordnet, sich gleichwohl über eine ganz erkleckliche Menge Materials erstrecken. Zunächst beobachtet man während der Destillation, dass neben der Kohlensäure Kohlenoxyd austritt. Letzteres rührt von zwei secundären Processen her, einmal von einer Wiederzerlegung des bereits gebildeten Phenylformamids, welches der analogen Zersetzung des Formamids entsprechend, sich in Anilin und Kohlenoxyd spaltet,

$$\left.\begin{matrix}CHO\\ C_6H_5\\ H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N + CO$$

andererseits von einer weiteren Umbildung des Diphenyloxamids, welches sich, wie ich bereits früher beobachtet habe, unter Entlassung von Kohlenoxyd in *Diphenylcarbamid* verwandelt.

$$\left.\begin{matrix}(C_2^{II}O_2)\\ (C_6H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}(C^{II}O)\\ (C_6H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + CO.$$

Digitized by Google

Die Bildung des letzteren Körpers wurde übrigens bei dieser Gelegenheit nochmals durch besondere Versuche festgestellt. Es hatten sich nicht unerhebliche Mengen desselben als eine ölgetränkte Krystallmasse in dem Halse der Retorte abgesetzt, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, bei der Verbrennung die Zusammensetzung des diphenylirten Carbamids ergaben.

Das Rohproduct der Destillation eines Gemenges von 1 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Anilin enthält ferner *Blausäure* und es ist nicht schwer die Entstehung auch dieser Verbindung in befriedigender Weise zu erklären. Erhitzt man das erhaltene Destillat mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zum Sieden, so geht mit den Wasserdämpfen eine ölige Materie über, welche einen eigenthümlichen, an Benzonitril erinnernden Geruch besitzt und Neigung zum Krystallisiren zeigt. Man erkennt unschwer, dass man es mit einem Gemenge zu thun hat. Wird diese Substanz längere Zeit mit concentrirter Natronlauge gekocht, so löst sie sich unter Ammoniakentwickelung theilweise auf. Lässt man, wenn sich kein Ammoniak mehr entbindet, die Flüssigkeit erkalten, so erstarren die auf der Natronlauge schwimmenden Oeltropfen nach einiger Zeit zu Krystallen. Augenblicklich erfolgt dieses Festwerden bei der Behandlung derselben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Versetzt man die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit, in welcher die Krystalle schwimmen, mit einigen Tropfen starker Salpetersäure, so nimmt sie beim gelinden Erwärmen eine tiefblaue Farbe an. Diese Eigenschaft charakterisirt das *Diphenylamin*, mit welchem die krystallinische Verbindung auch in jeder anderen Beziehung vollkommen übereinstimmt. Das Diphenylamin, es kann nicht bezweifelt werden, bildet sich als complementäres Product der Cyanwasserstoffsäure aus dem Phenylformamid. 2 Mol. Phenylformamid enthalten die Elemente von 1 Mol. Diphenylamin, 1 Mol. Cyanwasserstoffsäure und 1 Mol. Wasser.

$$2\left[\begin{matrix}\mathrm{CHO}\\ \mathrm{C_6H_5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\rangle \mathrm{N}\Big] = \begin{matrix}\mathrm{C_6H_5}\\ \mathrm{C_6H_5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\Big\rangle \mathrm{N} + \mathrm{CHN} + \mathrm{H_2O}.$$

Digitized by Google

Es bleibt nunmehr noch übrig, von der mit dem Diphenylamin gleichzeitig gebildeten flüssigen Substanz Rechenschaft zu geben, welche bei der Behandlung des Gemenges mit Natronlauge unter Ammoniakentwickelung verschwunden war. Hatte schon der Geruch dieses Körpers und sein Verhalten zur Natronlauge auf *Benzonitril* hingewiesen, so wurde die Vermuthung, dass sich dieser Körper gebildet habe, zur Gewissheit erhoben, als sich auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu der filtrirten Natronlösung eine reichliche Menge der reinsten Benzoësäure ausschied, deren Natur überdiess durch die Analyse des Silbersalzes festgestellt wurde.

Auch die Bildung des Benzonitrils ist nicht schwer zu erklären. Es verdankt seine Entstehung gleichfalls einer secundären Umbildung des Phenylformamids. Unter Abspaltung eines Wassermoleküls verwandelt sich das Phenylformamid in Benzonitril.

$$\left.\begin{matrix}CHO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N = C_7H_5N + H_2O.$$

Der Uebergang des Phenylformamids in Benzonitril vollendet sich nur theilweise während der ursprünglichen Destillation des Gemenges von Anilin und Oxalsäure. Der grössere Theil des Nitrils wird offenbar erst während der Behandlung des Rohproducts der Destillation mit Chlorwasserstoffsäure gebildet.

Die Ueberführung des Anilins in die kohlenstoffreichere Benzoësäure bietet insofern einiges Interesse, als die Entwicklung der Theerfarbenindustrie uns die aromatischen Monamine in reichlicher Menge und zu billigstem Preise zur Verfügung stellt. Es war nicht unwahrscheinlich, dass sich manche bereits bekannte Säuren auf diesem Wege, leichter als bisher, würden erhalten lassen und dass man auch einige bis jetzt unbekannt gebliebene Verbindungen auf demselben werde erzeugen können.

Deshalb habe ich zunächst die Allgemeinheit der Reaction durch eine ähnliche Behandlung des Toluidins bethätigt. Die Erscheinungen, welche man bei der Destillation eines Gemenges von 1 Mol. Toluidin mit 1 Mol. Oxalsäure beobachtet,

Digitized by Google

sind denen vollkommen analog, welche sich in der entsprechenden Reaction des Anilins darbieten. Es lag nicht im Interesse der Untersuchung sämmtliche Uebergangsstufen des complicirten Processes hier nochmals im Einzelnen zu verfolgen. Das Rohproduct der Reaction, welches reichliche Mengen von *Tolylformamid* enthielt, wurde daher alsbald mit starker Chlorwasserstoffsäure der Destillation unterworfen. Die mit den Wasserdämpfen übergegangene ölförmige Substanz entwickelte bei der Behandlung mit siedender Natronlauge Ammoniak und die von dem unlöslichen Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit lieferte auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure eine krystallinische Säure, welche sich bei der Verbrennung, wie bei der Analyse des Silbersalzes, als Tolylsäure erwiess. Es war also auch hier aus dem *Tolylformamid* zunächst *Tolonitril* und aus letzterem endlich *Tolylsäure* entstanden.

$$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\H_2\end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\\H\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}CHO\\C_7H_7\\H\end{matrix}\right\} N + H_2O + CO_2,$$

$$\left.\begin{matrix}CHO\\C_7H_7\\H\end{matrix}\right\} N = C_8H_7N + H_2O,$$

$$C_8H_7N + 2H_2O = C_8H_8O_2 + H_3N.$$

Bekanntlich existiren verschiedene Tolylsäuren und es ist wohl kaum zweifelhaft, welche der verschiedenen isomeren Modificationen hier gebildet wird. Da ich jedoch diese Reaction noch etwas weiter zu verfolgen beabsichtige, so will ich auf diese Frage für den Augenblick nicht näher eingehen.

Die in der Phenyl- und Tolylreihe gesammelten Erfahrungen, haben, wie sich diess erwarten liess, auch in der Naphthylreihe Bestätigung gefunden.

Die Untersuchung der Naphthylkörper in dem angedeuteten Sinne schien von bedeutenderem Interesse, insofern die Verwerthung der neuen Reaction für den Ausbau dieser Gruppe, die Bildung einer ganzen Reihe neuer Verbindungen in Aussicht stellte, deren Existenz die Theorie längst angedeutet hatte, deren Darstellung aber trotz wiederholter Anläufe bis jetzt nicht hatte gelingen wollen.

Digitized by Google

Das Naphthalin, dieses allgemeinste Product der Einwirkung höherer Wärmegrade auf organische Körper, ist merkwürdiger Weise bis jetzt aus einer einfachen, quantitativ verfolgbaren Reaction nicht hervorgegangen. Der Gedanke lag nahe, dass man dem Naphthalin dereinst in der Spaltung einer Säure begegnen würde, welche zu diesem Kohlenwasserstoff in einem ähnlichen Verhältnisse steht, wie es zwischen Benzol und Benzoësäure obwaltet.

Diese Säure, welcher die Formel

$$C_{11}H_8O_2$$

zukommt, musste nach dem angedeuteten Verfahren, durch die Einwirkung der Oxalsäure auf das Monamin des Naphthalins, das Naphthylamin erhalten werden.

1 Mol. Naphthylamin mit etwas mehr als 1 Mol. Oxalsäure destillirt, lieferte ein halbflüssiges Destillat, offenbar ein Gemenge verschiedener Producte. Dieses Destillat wurde ohne weitere Untersuchung in einer Retorte mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen und alsdann einem lebhaften Dampfstrom unterworfen. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigten sich reichliche Mengen eines schwach gefärbten Oels von aromatischem Geruch, welches im Wasser untersank und allmählich krystallinisch erstarrte.

Von der Flüssigkeit getrennt, und mit Natronlauge eine Zeit lang im Sieden erhalten, löste sich der ölige Körper unter Ammoniakentwickelung fast vollständig auf. Aus der filtrirten Lösung fiel auf Zusatz von Salzsäure ein blendend weisser Niederschlag, welcher, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, in prächtigen Krystallnadeln anschoss. Bei der Analyse ergab sich's alsbald, dass diese Krystalle die gesuchte Säure darstellen. Diesen merkwürdigen Körper, welchen ich bis jetzt erst in kleiner Menge erhalten habe, hoffe ich zum Gegenstande einer ausführlicheren Untersuchung zu machen.

Digitized by Google

XXXIII.

Ueber die Bestandtheile der Stammrinde des Apfelbaumes.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. Sitzungsber. der kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Febr. 1867.)

In einer Notiz, über die Bestandtheile der Wurzelrinde des Apfelbaumes (dies. Journ. 98, 205), habe ich eines gelben Farbstoffes Erwähnung gethan, der in der Rinde des Stammes enthalten ist. Ich habe diesen Farbstoff rein dargestellt, sowohl aus Stammrinde, die im Hochsommer, als aus solcher, die Ende December gesammelt worden war, und gefunden, dass dieser Farbstoff Quercetin ist. Er löst sich in Aether und krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten aus dieser Lösung, löst sich leicht in Weingeist und wird durch Zusatz von Wasser aus der alkoholischen Lösung krystallinisch gefällt. In Wasser ist er fast ganz unlöslich. Aus einer Lösung in siedender Essigsäure krystallisirt er beim Erkalten derselben in glänzenden kleinen Krystallen. In Alkali haltendem Wasser löst er sich mit intensiv gelber Farbe, die bei längerer Berührung mit der Luft in Braun übergeht. Seine Lösung in stark wasserhaltendem Weingeist wird durch Bleizuckerlösung in rothen Flocken gefällt. Salpetersaures Silber der Lösung des Farbstoffes zugesetzt, wird beim Erwärmen sogleich reducirt. So wie in seinen Eigenschaften kommt dieser Farbstoff auch in seiner Zusammensetzung mit dem Quercetin überein.

0,2083 bei 120° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gaben 0,4475 Kohlensäure und 0,0719 Wasser, was der Zusammensetzung des bei 120° C. getrockneten Quercetin entspricht.

		Ber.	Gef.
C_{54}	= 324	58,69	58,59
H_{20}	= 20	3,64	3,84
O_{26}	= 208	37,67	37,57
	552	100,00	100,00

$$C_{54}H_{20}O_{26} = C_{54}H_{18}O_{24} + 2HO.$$

Digitized by Google

Wird das wässerige Decoct der Stammrinde des Apfelbaumes mit Bleizuckerlösung so lange versetzt, als ein in Essigsäure unlöslicher Niederschlag fällt, dieser rehfarbene Niederschlag, der viel Pectin, aber wenig Quercetin enthält, abfiltrirt, und das Filtrat mit Bleizuckerlösung vollständig ausgefällt, so erhält man einen gelben Niederschlag, der die Hauptmasse des Quercetin enthält. In der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit erzeugt Bleiessig einen Niederschlag, der anfangs gelb und quercetinhaltig, später weiss und eine Verbindung von Phloridzin mit Bleioxyd ist. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit etwas Aetzammoniak versetzt, giebt noch eine Portion Phloridzinbleioxyd. Aus beiden Bleiverbindungen des Phloridzin lässt sich diese Substanz leicht rein gewinnen. Man wäscht dieselben auf einem Filter mit Wasser oder reinigt sie durch Decantiren, setzt, nachdem sie mit Wasser zu einem dünnen Brei vertheilt sind, Essigsäure zu, und lässt sie kurze Zeit ruhig stehen. Das Phloridzinbleioxyd giebt sein Bleioxyd an die Essigsäure ab, das Phloridzin als schwer löslich in Wasser bleibt ungelöst. Man filtrirt die Flüssigkeit ab, wäscht das Phloridzin auf dem Filter mit Wasser ab, löst es kalt in Weingeist auf, wobei eine bräunlich graue Masse in kleiner Menge ungelöst bleibt. Die davon abfiltrirte, weingeistige Phloridzinlösung vermischt man mit etwas Wasser, erwärmt sie, um den Weingeist grösstentheils zu entfernen, und lässt sie dann erkalten. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei von Krystallen, die man auf ein Leinwandfilter bringt und nach dem Abtropfen zwischen Löschpapier auspresst. Das so gewonnene Phloridzin ist beinahe chemisch rein, wie folgende Analyse zeigt:

0,2132 so dargestelltes Phloridzin gaben bei 110° C. in einem Strom von Kohlensäure getrocknet, 0,1973 trockenes, geschmolzenes Phloridzin, das beim Verbrennen nur 0,0012 feuerbeständigen Rückstand liess, und 0,4152 Kohlensäure und 0,0996 Wasser lieferte.

Das Phloridzin enthält 7,62 p.C. Krystallwasser, gefunden wurden 7,5 p.C.

Digitized by Google

		Ber.	Gef.
C_{42}	= 252	57,80	57,74
H_{24}	= 24	5,50	5,64
O_{20}	= 160	36,70	36,62
	436	100,00	100,00

$C_{42}H_{24}O_{20}$ ist die Formel des wasserfreien Phloridzin.

Die Stammrinde lieferte bei Anwendung dieser Methode eine reichliche Ausbeute an Phloridzin.

Während bei *Aesculus Hippocastanum* der Uebergang des Gerbstoffes in Quercitrin in den Blättern stattfindet, geht er bei *Pyrus Malus* schon in der Stammrinde vor sich. Quercetin und Rosskastaniengerbstoff stehen zu einander in einem sehr einfachen Verhältnisse. Beide liefern durch Alkalihydrat gespalten Phloroglucin, bei Quercetin entsteht nach den Untersuchungen des Prof. Hlasiwetz dabei Quercetinsäure = $C_{30}H_{10}O_{14}$, bei dem Gerbstoffe, wie ich gezeigt habe $C_{28}H_{12}O_{12}$, welches durch Sauerstoffaufnahme sogleich in Protocatechusäure übergeht, die auch durch Oxydation der Quercetinsäure entsteht. Der Körper $C_{28}H_{12}O_{12}$ und die Quercetinsäure unterscheiden sich von einander durch C_2O_2, welche die Quercetinsäure mehr und durch H_2, welche sie weniger enthält als das Spaltungsproduct des Gerbstoffes: $C_{30}H_{10}O_{14} = C_{28}H_{12}O_{12} - H_2 + C_2O_2$.

Mit anderen Worten: der Körper $C_{28}H_{12}O_{12}$ nimmt ein Aequivalent C_2O_4 auf und bildet unter Abscheidung von 2HO die Quercetinsäure. $C_{28}H_{12}O_{12} + C_2O_4 = C_{30}H_{10}O_{14} + 2HO$.

Die Quercetinsäure wird durch schmelzendes Kalihydrat in Protocatechusäure und Quercetinsäure zersetzt, während $C_{28}H_{12}O_{12}$ in zwei Aequivalente von Protocatechusäure übergeführt wird. Die Quercetinsäure ist nach Prof. Hlasiwetz $C_{16}H_6O_{10}$, sie enthält die Elemente der Protocatechusäure + den Elementen des Kohlensäureradicals, durch Oxydation wird sie zu Kohlensäure und Protocatechusäure umgewandelt.

Das Phloridzin steht zum Quercetin scheinbar in einem sehr einfachen Verhältnisse. Phloretinsäure und Phloroglucin entstehen nach Prof. Hlasiwetz aus Phloretin; Phloroglucin- und Quercetinsäure unter denselben Verhältnissen aus Quercetin. Quercetinsäure = $C_{30}H_{10}O_{14}$, Phloretin = $C_{30}H_{14}O_{10}$.

Digitized by Google

Die erwähnten Zersetzungsproducte zeigen, dass hier nicht eine einfache Reduction stattfindet. Die aus Rosskastaniengerbstoff neben Phloroglucin entstehende Substanz muss als Muttersubstanz der Phloretinsäure angesehen werden. Die Phloretinsäure = $C_{18}H_{10}O_6$ entsteht aus $C_{28}H_{12}O_{12}$ oder $2(C_{14}H_6O_6)$ unter denselben Verhältnissen in der Apfelbaumstammrinde, wie das Aesculetin $C_{18}H_6O_8$ in der Rosskastanienstammrinde aus demselben Material gebildet wird. Für *Aesculus Hippocastanum* ist das Aesculin, was für *Pyrus Malus* das Phloridzin.

In dem Samen des Apfelbaumes ist Amygdalin enthalten: Amygdalin im Samen und Phloridzin in der Rinde findet sich auch bei *Pyrus communis* L., *Prunus avium* L. und bei *Prunus domestica* L. Die Amygdalinsäure, als deren Amid man das Amygdalin ansehen könnte, ist scheinbar homolog mit dem krystallisirten Phloridzin. Amygdalinsäure = $C_{40}H_{26}O_{24}$. Phloridzin = $C_{42}H_{28}O_{24}$.

Die Atomgruppe, aus welcher das Bittermandelöl bei der Spaltung des Amygdalin durch Emulsin entsteht, steht offenbar in Beziehung zu der Phloretinsäure und dem Körper $C_{28}H_{12}O_{12}$ oder $C_{14}H_6O_6$ des Gerbstoffes. Bei der Bildung der Phloretinsäure geht diese Substanz in Salicylsäure über, mit welcher die Phloretinsäure homolog ist. Im Amygdalin ist ein Körper der Benzoylgruppe enthalten, durch Reduction der Salicylverbindung entstanden. Der nähere Vorgang der Bildung des Amygdalin aus Phloridzin ist zur Stunde noch unbekannt. Das Phloridzin lässt sich durch Wasserstoff im Statu nascendi reduciren, wie das Aesculin. Ueber diese Vorgänge, so wie über einige Bestandtheile der Blätter und Rinde des Apfelbaumes, behalte ich mir ausführlichere Mittheilungen vor.

Digitized by Google

XXXIV.

Zur Elementaranalyse organischer Substanzen.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Dec. 1866.)

Mit Ausnahme sehr weniger Fälle ist es zweckmässiger, die zu analysirenden Substanzen in einem Strom von Kohlensäure oder Wasserstoffgas zu trocknen, als in Berührung mit der Luft. Ich bediene mich seit längerer Zeit zum Trocknen folgender Vorrichtung, die sich mir als vollkommen zweckentsprechend und zeitsparend bewährt hat.

Der Trockenkasten ist so construirt, wie sie Desaga in Heidelberg nach der Angabe von Bunsen anfertigt: viereckig, von Kupferblech, die Höhe beträgt 6 Zoll, die Tiefe 4 Zoll, die Breite 9 Zoll. Die Vorrichtung zum Anbringen eines Thermostaten und eines Thermometers ist ganz so, wie bei den Trockenkasten von Bunsen. An den beiden schmalen Seiten sind zwei Oeffnungen von $2^1/_2$ Zoll über dem Boden ausgeschnitten und zwei cylinderförmige Ansätze von Kupfer befestigt. Durch diese beiden Röhren wird ein Stück einer $^3/_4$ Zoll weiten Glasröhre hindurchgesteckt, die sich der ganzen Länge nach in dem Innern des Kastens horizontal gelagert befindet und links und rechts bis 2 Zoll aus dem Kasten hervorragt. Auf der einen Seite wird die Glasröhre durch einen Pfropfen verschlossen, der durchbohrt ist. Das durch die Bohrung gesteckte Glasrohr, durch welches das Gas eintreten soll, ist innerhalb des Pfropfens umgebogen, so dass auch bei einem rascheren Gasstrom keine Substanz aus dem Schiffchen weggeführt werden kann, in dem sie sich während des Trocknens befindet. Auf der zweiten Seite ist die Trockenröhre gleichfalls durch einen durchbohrten Propfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein Glasrohr hindurchgesteckt ist, bestimmt zum Abzug des Gases, welches über die zu trocknende Substanz gestrichen ist. Dieses Luftbad kann vermittelst des Thermostaten auf einer gleichen Temperatur tagelang erhal-

Digitized by Google

ten werden. Die zu trocknenden Substanzen können auf demselben Schiffchen zum Trocknen gebracht werden, auf dem man sie später in die Verbrennungsröhre einbringt. Das über die Substanzen gegangene Gas kann durch eine Chlorcalciumröhre geleitet werden, aus deren Gewichtszunahme man ersehen kann, ob die Substanz noch Wasser verliert u. s. w.

Um einen ganz gleichmässigen, lange andauernden Gasstrom zum Trocknen benutzen zu können, entwickele ich das Kohlensäure- oder Wasserstoffgas aus einem Apparate, der aus Gutta-Percha angefertigt ist, einem Material, das durch die Säuren in dem Zustande der Verdünnung, in dem sie angewendet werden, nicht angegriffen wird, nicht zerbrechlich ist, wie Glas, dabei viel specifisch leichter ist als Metall. Der Apparat besteht aus drei Theilen. Das äussere, cylindrische Gefäss aus Gutta-Percha ist 18 Zoll hoch und hat 10 Zoll im Durchmesser, es ist unten mit einem flachen Boden versehen und oben offen. Einen halben Zoll von dem oberen Rande entfernt sind vier Oeffnungen durch die Wand gebohrt, durch welche zwei Stäbe hindurchgesteckt werden können.

In dieses Gefäss stellt man das Behältniss, in dem sich die Stücke von Marmor oder Zink befinden, welche zur Entwickelung der Kohlensäure oder des Wasserstoffgases dienen. Beide Materialien werden in grösseren, compacten Stücken angewendet. Dieses Behältniss ist cylindrisch. Das untere Dritttheil des Gefässes ist mit Sand oder Bleischroten gefüllt und mit einem Deckel von Gutta-Percha geschlossen. Die zwei oberen Dritttheile sind leer, dienen zur Aufnahme des Zinks oder des Marmors und die Wand ist siebförmig durchlöchert. Oben ist das Gefäss offen. In das äussere Gefäss wird nun ein zweiter Cylinder von Gutta-Percha, der unten offen ist, oben in der Mitte einen röhrenförmigen Ansatz besitzt und am unteren, freien Rande Ausschnitte hat, hineingestellt. Dieser Cylinder hat eine Weite von $6^1/_2$ Zoll und eine Höhe von $9^1/_2$ Zoll. Durch zwei Stäbe, welche durch die vier Oeffnungen des äusseren Cylinders gesteckt werden, wird dieser innere Cylinder in seiner Stellung unverrückt festgehalten. In den röhrenförmigen Ansatz des inneren Cylinders wird ein durchbohrter Pfropfen gesteckt, durch dessen Boh-

Digitized by Google

rung eine Glasröhre hindurchgeht. Aus dieser tritt Gas, welches im Apparate entwickelt wird, heraus, um durch einen Caoutchukschlauch weiter geleitet und getrocknet zu werden. Durch einen Bunsen'schen Quetschhahn wird der Abzug des Gases regulirt. Der Gebrauch des Apparates ist ohne Weiteres verständlich. Man stellt den Behälter mit Zink oder Marmor in Stücken gefüllt in den äusseren Cylinder, stülpt den inneren Cylinder über das Behältniss in den äusseren Cylinder und befestigt ihn durch die beiden Stäbe, die man durch die Oeffnungen des äusseren Cylinders steckt; man steckt den Pfropfen mit der durchgehenden Glasröhre, an welchen das Caoutchukrohr mit dem Bunsen'schen Quetschhahn befestigt ist, in die Röhre, welche sich oben in der Mitte des inneren Cylinders befindet und giesst die verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure in den Raum zwischen den beiden Cylindern. Die Säure gelangt durch die Ausschnitte am unteren Rande des inneren Cylinders in dessen Inneres, steigt empor, während die Luft oben durch das Caoutchukrohr entweicht und kommt endlich mit dem Marmor oder Zink in Berührung und entwickelt nun Gas, welches nach und nach die Luft verdrängt, die sich noch im inneren Cylinder befindet. Sobald reines Gas ausströmt, wird der Bunsen'sche Quetschhahn geschlossen. Das Gas drückt im inneren Cylinder die Flüssigkeit hinab, so dass zuletzt der Marmor oder das Zink ausserhalb der Flüssigkeit zu stehen kommt, wodurch die Gasentwickelung aufhört. Durch Oeffnen des Quetschhahnes kann man nun einen beliebig starken Gasstrom erzeugen, der durch 48 Stunden und auch länger bei den angegebenen Dimensionen des Apparates gleichmässig andauert. Man ist so in den Stand gesetzt, ohne Zeitverlust, tagelang eine Substanz bei einer constanten Temperatur in einem Strom von Kohlensäure oder Wasserstoffgas zu trocknen.

Bei der Elementaranalyse selbst gehen die Verbrennungsröhren meistens zu Grunde und das Zurichten neuer Röhren führt Zeitverlust mit sich. Ich habe mit einer und derselben Glasröhre schon 150 Elementaranalysen gemacht. Es lässt sich dieser Erfolg leicht erzielen. Wenn man das Verbrennungsrohr in einer Rinne von Eisenblech durch Gasbrenner erhitzt,

Digitized by Google

so hat man nur nöthig, die Rinne mit Magnesia zu bestauben und zu reiben. Dadurch wird das Glas gehindert, wenn es erweicht, an die Rinne anzuschmelzen. Wird beim Erwärmen zu Anfang der Verbrennung und am Schlusse beim Abkühlenlassen der Röhre dafür gesorgt, dass Erwärmung und Abkühlung nicht zu schnell erfolgen könne und das Rohr vor Luftzug geschützt aufgestellt, so ist man sicher, dass die Glasröhre ganz bleibt. Natürlich ist das nur der Fall, wenn mit Kupferoxyd die Verbrennungen ausgeführt werden, während die Substanz sich in einem Schiffchen befindet.

XXXV.

Notizen.

1) Zur Prüfung der calcinirten Soda.

Von

Dr. K. Frisch.

Bei Prüfung der calcinirten Soda ist es oft wesentlich, neben dem Gehalt an kohlensaurem Natron auch den Gehalt an Aetznatron zu ermitteln. Diess geschieht gewöhnlich, indem man vor der Kohlensäurebestimmung die betreffende Soda behufs der Wasserbestimmung glüht. Man erhält aber hierbei stets ungenaue Resultate, da beim Erhitzen das Aetznatron lebhaft Kohlensäure aus der Luft anzieht und dadurch eine Differenz entstehen kann, die oft mehrere Procent beträgt. Diese Fehlerquelle umgeht man, ohne das Salz in einer kohlensäurefreien Atmosphäre glühen zu müssen, indem man eine Probe der betreffenden Soda, ohne sie vorher zu glühen, unter den nöthigen Cautelen auf ihren Gehalt an Kohlensäure prüft; alsdann einen anderen Theil glüht und in diesem ebenfalls nach dem Wägen die Kohlensäure bestimmt. Man wird finden, dass der Gehalt an Kohlensäure bei der zweiten Bestimmung stets und oft beträchtlich höher ausfällt, als diess bei der ersten der Fall war. Die Differenz zwischen den Wägungen vor und nach dem Glühen und zwischen der zuerst und zuletzt gefundenen Kohlensäure wird den Gehalt an Wasser angeben, während die mit der ungeglühten Soda vor-

Digitized by Google

genommene Kohlensäurebestimmung den wirklichen Gehalt an reinem kohlensauren Natron bestimmen lässt.

Ein Beispiel wird diess erläutern:

1,434 Grm. Soda ohne vorher geglüht zu sein gaben 0,351 Grm. CO_2 = 24,4 p.C.

2,358 Soda verloren nach dem Glühen 0,138 Grm. = 5,9 p.C. HO und gaben 0,591 CO_2 = 25,1 p.C.: also

$$25{,}1 - 24{,}4 = 0{,}7$$

$$0{,}7 + 5{,}9 \text{ p.C. HO} = 6{,}6 \text{ p.C. HO}.$$

Die gesammte Menge des Alkalis wird ausserdem noch entweder durch Titriren oder durch Glühen der mit kohlensaurem Ammoniak hinreichend befeuchteten Soda und nachheriges Bestimmen der Kohlensäure gefunden.

---

2) Nickel-Kobalterz von Dobschau.

Herr Prof. Schrötter legte der kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien eine im chemischen Laboratorium des k. k. polytechnischen Institutes von Herrn L. Zerjau ausgeführte Untersuchung eines Nickel-Kobalterzes aus Dobschau in Ungarn vor. Nach derselben enthält dieses Erz, das fast ausschliesslich nach England ausgeführt und dort zur Gewinnung des Nickels und Kobalts verwendet wird:

Arsen	49,725
Schwefel	9,410
Nickel	25,825
Kobalt	7,455
Eisen	5,195
Kieselsäure . . .	1,625

Es stimmt also in seinem Arsen- und Nickelgehalte nahe mit dem Gersdorffit von Schladming zusammen, welchen A. Löwe schon vor längerer Zeit untersucht hat, unterscheidet sich aber durch einen bedeutenden Gehalt an Kobalt von demselben.

Anz. d. kais. Akad. zu Wien 1866, No. 19.

---

3) Carminsäure.

Herr Prof. Hlasiwetz hat der k. k. Akad. zu Wien über eine in Gemeinschaft mit A. Grabowsky ausgeführte Untersuchung der sogenannten Carminsäure aus der Cochenille berichtet, die zu dem Resultate führte, dass diese Sub-

Digitized by Google

stanz, für welche man mehrere Formeln aufgestellt hatte, ohne über ihre nähere Zusammensetzung etwas Bestimmtes zu wissen, eine *Zuckerverbindung* ist, die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre näheren Bestandtheile, den Zucker, und einen amorphen Farbstoff, das Carminroth, zerfällt.

Carminroth ferner giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat ein interessantes Zersetzungsproduct, das *Coccinin*, einen in gelben Blättchen krystallisirten Körper, der eine Reihe der schönsten und auffälligsten Farbenreactionen giebt.

Anz. d. kais. Akad. zu Wien 1866, No. 14.

---

4) Kaffeegerbsäure.

Eine neue Untersuchung der Kaffeegerbsäure von Hlasiwetz hat ergeben, dass diese Verbindung ein Glykosid ist, ähnlich der Galläpfelgerbsäure, und sich mit Leichtigkeit in einen Zucker und eine neue, schön krystallisirte Säure, die er *Kaffeesäure* nennt, die im nächsten Zusammenhang mit der von ihm kürzlich entdeckten Ferulasäure, so wie mit der Protocatechusäure steht, spalten lässt.

Die Formel der Kaffeesäure ist $C_9H_8O_4$. Die Verhältnisse der sogenannten Viridinsäure, sowie der zuletzt von Mulder beschriebenen Säuren aus dem Kaffee werden nun verständlich sein.

Mit in die Untersuchung gezogen sind bereits die Chinagerbsäure und die Säuren des Thee's.

Aus beiden ist Protocatechusäure darstellbar.

Anz. d. kais. Akad. zu Wien 1866, No. 14.

---

5) Wirkung nascirenden Wasserstoffs auf Chinin, Cinchonin und Caffeïn.

Herr Professor Rochleder in Prag theilte der Wiener Akademie unterm 20. December v. J. folgende Notiz mit:

„Ich habe mich überzeugt, dass Chinin, Cinchonin und Caffeïn, welche oxydirenden Mitteln so hartnäckig widerstehen, mit der grössten Leichtigkeit durch nascirenden Wasserstoff angegriffen werden. Die dabei entstehenden Producte werde ich später ausführlich beschreiben."

Digitized by Google

XXXVI.

Ueber den Portland-Cement.

Von

Dr. W. Michaelis.

Mit „Cement" bezeichnete man ursprünglich Substanzen, welche mit gebranntem Kalk vermischt, einen unter Wasser erhärtenden und beständigen Mörtel lieferten.

Schon von den Römern wurde mit Hülfe eines porösen Gesteins aus der Nähe von Puteoli, Wassermörtel bereitet, und noch jetzt wird dasselbe Material, die Puzzolane, zu diesem Zweck verwendet.

Bei ihrem Vordringen in Norddeutschland fanden die Römer in der vulcanischen Eifel ein ähnliches Gestein, welches sie zu ihren berühmten Wasserbauten auf dem linken Rheinufer benutzten.

Wir beuten gegenwärtig noch ihre Bergwerke daselbst aus, welche uns den Trass liefern.

Die griechischen Inseln „Santorin, Therasia, Aspronisi," ein Gebiet noch im thätigen Vulcanismus, wie das Erscheinen der Insel Aphroessa in jüngster Zeit beweist, versehen uns mit der zum gleichen Zweck tauglichen Santorinerde, welche sich äusserlich vom Trass nur wenig unterscheidet.

Puzzolane, Trass, Santorinerde sind geologische Vorkommnisse vulcanischen Ursprungs, vulcanische Tuffe, Laven, die entweder nach ihrer Entstehung im weiteren Verlaufe durch Einwirkung salzsaurer Dämpfe in einen Zustand der Verwitterung übergegangen sind, wobei ein grosser Theil des Silicates zersetzt, die Basen in Lösung geführt und ausgewaschen sind, die Kieselsäure aber in der löslichen Modification zurückgeblieben ist; oder Laven, welche diesen Zersetzungsprocess schon im Heerde der Krater erlitten haben und entweder als Asche ausgeworfen, durch Wasser später verkittet und in ein Conglomerat übergeführt wurden, oder aber als sogenannte Schlammlaven aus den Kratern hervorquollen und ihre verheerenden Züge in die Niederungen fortsetzten. — Für eine der letzteren Annahmen spricht besonders

Digitized by Google

die Art des Vorkommens am Niederrhein, wo nur die Einsenkungen sich mit Trass angefüllt zeigen, während dieses Gestein in den Bergzügen nicht aufgefunden wird.

Die Zusammensetzung dieser Silicate erhellt aus folgenden Analysen:

Trass

	nach Elsner	nach Berthier	nach Vohl
Kieselsäure . . .	48,94	57,0	53,07
Thonerde	18,93	16,0	18,28
Eisenoxyd (Mangan)	12,34	5,0	4,44
Kalk	5,41	2,6	1,24
Magnesia	2,42	1,0	1,31
Kali	0,37	7,0	4,30
Natron	3,56	1,0	3,83
Wasser	7,65	9,6	13,00

Puzzolane

	nach Berthier		nach Sauvage
Kieselsäure	44,5	Lösliche Kieselsäure .	56,0
Thonerde	15,0		
Eisenoxyd	12,0	Thon	7,0
Kalk	8,8		
Magnesia	4,7	Chlorit	12,0
Kali	1,4		
Natron	4,1	Feiner Quarz	17,0
Wasser	9,2	Wasser	8,0

Santorinerde

	nach Elsner
Kieselsäure	68,50
Thonerde	13,31
Eisenoxyd	5,50
Kalk	2,36
Magnesia	0,73
Kali	3,13
Natron	4,71
Wasser	1,45

Bei der Behandlung mit Salzsäure zeigte sich, nach diesem Analytiker, die Santorinerde als ein weit weniger zersetzbares Silicat im Vergleich zum Trass und soll auch der mit Santorinerde hergestellte Mörtel die unter Wasser erlangte Härte an der Luft wieder verlieren.

Ausser diesen angeführten Silicaten lassen sich zum

Digitized by Google

gleichen Zwecke verwenden, d. h. erhärten auf nassem Wege mit Aetzkalk:

Hohofenschlacken, einige gebrannte Thone, Opal u. a. m.

Alle diese Beischläge enthalten die Kieselsäure in löslicher verbindungsfähiger Form oder mit wenig Basen zu sauren Silicaten vereinigt.

Heute versteht man unter Cement allgemein „Mörtel, welche unter Wasser erhärten", und in diesem Sinne giebt es nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft auch Cemente, welche überhaupt keine Kieselsäure enthalten; ja wir haben durch Sainte-Claire Deville einen Wassermörtel in der reinen Magnesia kennen gelernt.

Man unterscheidet Roman- und Portland-Cemente.

Roman-Cemente werden hergestellt aus natürlichen Vorkommnissen, besonders der Juraformation.

Dahin gehören die Kalknieren aus dem Londonclay, die Galets von der französischen Küste, der Cementstein von der Porta westphalica u. a. m.

Die Bezeichnung „Roman-Cement" ist von Parker eingeführt, welcher zuerst die Kalksteinnieren der Insel Sheppey zu Wassermörtel benützte, weil dieser Mörtel dem von den Römern mit Puzzolanen bereiteten ähnlich ist.

Portland-Cemente sind im Allgemeinen künstlich erzeugte Wassermörtel, welche im erhärteten Zustande dem in England als Baumaterial so geschätzten Portlandstone an Farbe und Haltbarkeit gleichkommen und deshalb gab Aspdin, der Erfinder des ersten künstlich zusammengesetzten Cementes, ihm diesen Namen.

Es wäre aber nicht richtig, Portland-Cement vom Roman-Cement lediglich dadurch unterscheiden zu wollen, dass ersterer ein künstliches, letzterer ein natürliches Product ist, es liegt der Unterschied besonders in der physikalischen, durch das Brennen bedingten Beschaffenheit.

So wird z. B. zu Perlmoos aus natürlich vorkommendem Kalkmergel, d. h. ohne jede weitere künstliche Zubereitung, Portland-Cement gebrannt.

Roman-Cement stellt ein hell bis dunkelrothbraunes, staubiges Pulver dar, welches Kohlensäure und Feuchtigkeit

Digitized by Google

begierig aufnimmt; daher nicht lange an der Luft erhalten werden kann.

Portland-Cement ist ein schuppig krystallinisches Pulver, von mehr oder minder dunkelgrauer Farbe, mit einem Stich ins Grüne und von weit höherem specifischen Gewicht, welches viel langsamer Kohlensäure und Feuchtigkeit absorbirt und deshalb weit haltbarer ist.

Die Temperatur, welche zum Brennen des Portland-Cementes angewendet wird, ist eine beträchtlich höhere, als für den Roman-Cement.

Die Portland-Cemente haben sich als die besten Wassermörtel bewährt, und in der That nur beim Portland-Cemente, als einem künstlichen Erzeugnisse, liegt die gleichmässige und unveränderliche Zusammensetzung und Zubereitung, mithin gleiche Güte in der Gewalt der Menschen; während Roman-Cemente höchstens annähernd gleichmässig, durch Gattirung, erhalten werden können. So werden z. B. zu Hausbergen bei Minden zwei Sorten Kalksteine, welche man nach ihrem Thongehalte als fette und magere bezeichnen kann, gemischt.

Betrachten wir die Zusammensetzung einiger

Roman-Cemente

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kalk	58,38	55,50	47,83	58,88	68,8	78,31
Magnesia . . .	5,00	1,73	24,26	2,25	2,3	3,00
Kieselsäure . .	23,83	25,00	5,80	23,66	18,5	13,81
Thonerde . . .	6,40	6,96	1,50	7,24	5,7	4,86
Eisenoxyd . .	4,80	9,63	20,80	7,97	4,4	

im Vergleich zu der diverser, ebenfalls auf den kohlensäure- und wasserfreien Zustand berechneter

Portland-Cemente

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kalk . . .	59,06	62,81	61,91	60,33	61,64	61,74	55,06	57,83	55,28
Kieselsäure .	24,07	23,22	24,19	25,98	23,00	25,63	22,92	23,81	22,86
Thonerde . .	6,92	5,27	7,66	7,04	6,17	6,17	8,00	9,38	9,03
Eisenoxyd .	3,41	2,00	2,54	2,46	2,13	0,45	5,46	5,22	6,14
Magnesia . .	0,82	1,14	1,15	0,23	—	2,24	0,77	1,35	1,64
Kali . . .	0,73	1,27	0,77	0,94	—	0,60	1,13	0,59	0,77
Natron . . .	0,87		0,46	0,30	—	0,40	1,70	0,71	—

Digitized by Google

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Schwefelsäure Kalk . .	2,85	1,30	—	1,52	1,53	1,64	1,75	1,11	3,20
Thon Sand . . .	1,47	2,54	1,32	1,04	1,28	1,13	2,27	—	1,08

so springt das oben Gesagte sofort in die Augen.

Die Roman-Cemente sind:

1) aus Kalkstein zur oberen Abtheilung des Muschelkalks gehörig, vom Krienberge bei Rüdersdorf; kommt im Zustande der grössten Verwitterung vor;

2) aus Kalksteinnieren von der Insel Sheppey; gelblichbraun, derb und fest;

3) aus Kalkstein, der das Lager von Bleierz bei Tarnowitz bedeckt; zur Muschelkalkformation gehörig; bläulichgrau, derb und zum Krystallinischen hinneigend;

4) aus fettem und magerem Kalkstein von Hausbergen;

5) aus Kalkstein von Metz; er ist dicht und von erdigem Bruch und hat eine blaugraue Farbe;

6) aus Kalkstein von Holkin Mountain bei Holywell in Flintshire; festkörnig, von schmutzig grauer Farbe. — (Muspratt-Stohmann's Chemie.)

Die Portland-Cemente sind:

1) Englischer Cement von White & Brother. (Michaëlis.)

2) Stettiner Cement. (Michaëlis).

3) Wildauer Cement. (Michaëlis).

4) Wildauer Cement. (Michaëlis.)

5) Stern-Cement aus Vorpommern. (Michaëlis.)

6) Stettiner Cement. (Michaëlis.)

7) Englischer Cement. (Hopfgartner.)

8) Cement vom Bonner Bergwerks- und Hüttenverein. (Hopfgartner.)

9) Cement von Kraft & Saulich in Perlmoos. (Feichtinger.)

Es werden zur Darstellung des Portland-Cementes, ganz allgemein, Kalk in seinen verschiedenen Vorkommnissen und gewisse Thone gewählt. Beide werden in bestimmten Verhältnissen auf das Innigste gemischt und in einer hohen Temperatur gebrannt.

Digitized by Google

Ein Brennen bis zur Entfernung der Kohlensäure, welche bei mässiger Rothgluth entweicht, genügt nicht.

Die Hydraulicität wächst bis zu einer gewissen Grenze mit der Temperatur.

Da nun Portland-Cement, wie schon angedeutet, stärker als Roman-Cement gebrannt wird, so ist darin wieder eine Ursache zu erkennen, weshalb dem ersteren vorzüglichere hydraulische Eigenschaften zukommen.

Die Masse soll beim Brennen in das Stadium der Sinterung übergehen, nicht aber die dichte Structur feurig geflossener Körper erreichen.

Bei der dazu erforderlichen Temperatur, welche entschieden Weissgluth repräsentirt, wird der Thon vollständig vom Kalke aufgeschlossen.

Es bilden sich „Kalksilicat und Kalkaluminat als Hauptbestandtheile der gebrannten Masse; daneben kieselsaure Alkalien, kieselsaure und thonsaure Magnesia und Salze etwa vorhandener feuerbeständiger Säuren, als schwefelsaurer und phosphorsaurer Kalk."

Wird die gebrannte Masse in ein feines Pulver verwandelt und mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt, so bindet dieselbe innerhalb kurzer Zeit ab, gerade so, wie diess der gebrannte Gyps mit Wasser thut; der angemachte Cement erlangt zunehmend grössere Härte, sowohl in der Luft als im Wasser.

Guter Portland-Cement erreicht den Härtegrad des Flussspathes und kommt an Festigkeit und Haltbarkeit den besten Kalksteinen der ersten Formationen gleich.

Der erhärtete Portland-Cement bleibt sowohl an der Luft als auch unter Wasser ganz beständig.

Nachdem nun ein Ueberblick über die Bedeutung und das Wesen des Portland-Cementes gegeben, seine Bereitung und Erhärtung angedeutet worden ist, wollen wir die Darstellung desselben und seine Eigenschaften, mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Verhältnisse näher ins Auge fassen.

Zur Darstellung des Portland-Cementes ist, vom theoretischen Gesichtspunkte aus, jeder Kalk geeignet; sowohl der

Digitized by Google

absolut reine Kalk, wie er nur auf chemischem Wege dargestellt werden kann, als die reinsten natürlichen Vorkommnisse, Kalkspath, Marmor, als auch alle Sorten von Steinkalk, Kreide und Mergel. Die letztgenannten Beiden sind oft von Einschlüssen, als Feuergestein, Feldsteinen, Sand durch Schlämmen zu reinigen.

Wie weiter unten gezeigt werden soll, ist zur Erzeugung eines brauchbaren Portland-Cementes ein ganz bestimmtes, ziemlich eng begrenztes Verhältniss von Kalk und thonigen Beischlägen erforderlich.

Je nachdem die zu verwendende Kalkart mehr oder weniger davon an und für sich schon führt, je nachdem wird der weitere Zusatz einzurichten sein.

Da die Kieselsäure, wie diess aus dem bisher Gesagten schon hervorgeht und die Thonerde, wir wir im weiteren Verlauf schen werden, mit Kalk die Hauptfactoren des Erhärtungsprocesses bilden, so giebt es wirklich keine besseren Zuschläge als die Thone und es leuchtet ein, warum man längst zu der praktischen Erfahrung gekommen, dass besonders die an Kieselsäure reichen Thone zur Cementfabrikation vorzüglich geeignet seien.

Ich gebe hier die Analysen einiger sehr bewährter Thone, auf den wasserfreien Zustand berechnet:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselsäure . . .	68,45	60,06	59,25	60,00	62,48
Thonerde	11,64	17,79	23,12	22,22	20,00
Eisenoxyd	14,80	7,08	8,53	8,99	7,33
Kalk	0,75	9,92	—	4,18	6,30
Magnesia	—	1,89	2,80	1,60	1,16
Kali	1,90	2,50	1,87	1,49	1,74
Natron	2,10	0,73	1,60	0,72	0,37
Schwefelsaurer Kalk	—	0,60	2,73	0,89	0,60

1) Der berühmte Medway-Thon. (Feichtinger.)

2) Thon aus der Provinz Sachsen; von der Elbe. (Michaëlis.)

3) Thon aus Vorpommern. (Michaëlis.)

4) Thon vom Oberharze. (Michaëlis.)

5) Thon aus der Mark Brandenburg. (Michaëlis.)

Digitized by Google

Wenn das Eisen hier als Oxyd angegeben ist, so hat diess seinen Grund darin, dass es für die Cementfabrikation füglich ganz gleichgültig ist, in welcher Oxydationsstufe das Eisen vorhanden ist. Ich trete hiermit der von Pasley und Schafhäutl vertretenen Hypothese auf das Bestimmteste entgegen, denn ich konnte gleich vorzüglichen Portland-Cement erzeugen, wenn ich Kalk, Thonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure und Alkalien in den in Portland-Cementen vorgefundenen Verhältnissen mischte und brannte. Es ist ja auch im gebrannten Portland-Cemente das Eisen nur als Oxyd enthalten. — Ich halte dafür, dass die mindere Brauchbarkeit verwitterten Medway-Thones, wenn thatsächlich, in anderen Ursachen zu suchen sei; wahrscheinlich in einer Auslaugung desselben, wobei besonders Alkalien verloren gehen können.

Forchhammer nahm an, dass der durch Schwefelsäure zersetzbare Antheil des Kaolins ein wasserhaltiges Thonerdesilicat ist, von der Formel $Al_2O_3,2SiO_2 + 2HO$.

Brogniart und Malaguti (dies. Journ. **31**, 129) sind im Allgemeinen zu denselben Resultaten gekommen. Sie nehmen sogar an, dass „normale Kaoline“ diejenigen seien, welche nur $2Al_2O_3,3SiO_2 + 4HO$ enthalten.

Die zur Cementfabrikation geeignetsten Thone enthalten also weit mehr Kieselsäure als die eigentlichen Kaoline, deren Zusammensetzung von der normalen:

Kieselsäure	= 39,96
Thonerde	= 44,46
Wasser	= 15,58

nicht allzusehr abweicht.

Die Mischung von Kalk und Thon ist auf das Innigste herzustellen; wenn dieser Anforderung nicht Genüge geleistet wird, darf man nicht erwarten, einen guten Cement zu erhalten.

Am vollkommensten wird diess erreicht, wenn beide Körper zusammengeschlämmt werden.

Es ist aber nicht die geeignete mechanische Mischung allein, welche einen guten Erfolg bedingt, sondern in noch höherem Grade die richtige chemische Mischung, das richtige

Digitized by Google

Mengenverhältniss, in welchem, ganz allgemein, Kalk und Silicate zusammenzumischen sind.

Wie nahe übereinstimmend die Zusammensetzung aller Portland-Cemente ist, lehrt schon der Blick auf die obige Zusammenstellung. — Den sichersten Anhalt gewähren aber für diese Betrachtung die stöchiometrischen Verhältnisse.

Aus einer grossen Reihe von Portland-Cementen habe ich für die wesentlichen Factoren folgende Grenzwerthe erhalten:

auf 80 Aequivalent SiO_2,
210 „ CaO,
27 „ $Al_2O_3(Fe_2O_3)$
und auf 80 „ SiO_2
230 „ CaO
15 „ $Al_2O_3(Fe_2O_3)$.

Setzen wir die Kieselsäure und die Sesquioxyde dem Kalke gegenüber, so erhalten wir die Ausdrücke

$10SiO_2(R_2O_3),20CaO$ und
$10SiO_2(R_2O_3),24CaO$,

welche in Bezug auf das Mischungsverhältniss von Kalk und Thon von grossem Werthe sind.

Wenden wir uns nun zur Betrachtung der einzelnen Componenten; denn nur indem wir untersuchen, ob und wie weit denselben hydraulische Eigenschaften zukommen, können wir eine richtige Vorstellung von den beim Erhärtungsprocesse stattfindenden Vorgängen gewinnen.

Ich bemerke hier gleich vorweg, dass ich von der Aufzählung und Beschreibung aller der Versuche, welche negative Resultate ergaben, Abstand nehme, umsomehr, als solche von Anderen schon ausführlich angegeben worden sind.

Kieselsäure und Kalk.

Ihrer Quantität nach sind Kalk und Kieselsäure die beiden wichtigsten Hydraulefactoren. Ihr Verhalten zu einander ist zuerst von Fuchs eingehend geprüft worden.

Dieser Autor sagt in seiner Preisschrift (Dingl. polyt. Journ. 49) „Kieselsäure, von der Analyse der Silicate, im Verhältniss $2CaO,SiO_3$ angemacht, erhärtet nach 4—6 Wochen

Digitized by Google

sehr gut. Opal zieht langsamer an, wird aber ausgezeichnet fest."

„3 Theile fein pulverisirter Quarz und 1 Theil Kalk wurden gemengt und vor dem Gebläse einer so starken Hitze ausgesetzt, dass Sinterung eintrat; diese Masse wurde wieder sehr fein zerrieben und mit Kalk im Verhältniss von 6 : 1 gemengt und unter Wasser gebracht. Obwohl sie Anfangs nur langsam anzog, so war sie doch nach Verlauf von 5 Monaten so hart geworden, dass sie beinahe dem Marmor gleichkam."

Pettenkofer, Feichtinger, Heldt, welche Versuche nach derselben Richtung hin anstellten, erzeugten gleichfalls aus Kalk und Kieselsäure unter Wasser erhärtende Verbindungen. Ich habe dieselben Versuche gemacht und die früheren Angaben bestätigt gefunden.

„Die mit Kalkbrei gemischten Präparate, sagt Heldt (dies. Journ. **94**, 129 resp. 135), können nur zu einer Analyse nicht verwendet werden, weil die mechanisch beigemischten Kalktheile nicht zu entfernen sind, da die Schwerlöslichkeit des Kalkes in Wasser die Entfernung desselben verhindert; andererseits das basische Kalksalz aber nicht unlöslich, sondern nur schwerlöslich ist; so dass also durch langes Waschen, selbst wenn man die Kohlensäure, welche mit grosser Begierde von den Kalksilicaten angezogen wird, abhalten könnte, wiederum ein weniger basisches Salz erzeugt werden würde."

Er behandelte deshalb Kalkhydrat mit concentrirtem Wasserglase. Auf diese Weise erhielt er den zweifünftel (respective dreifünftel) kieselsauren Kalk $2SiO_3(3SiO_2),5CaO + 5HO$, welche Verbindung er als die in allen Wassermörteln wirksame betrachtet.

Ich hatte ebenfalls aus Kalk und Wasserglas erhärteten kieselsauren Kalk dargestellt und zwar auf folgende Weise:

Ich nahm frisch gebrannten chemisch reinen Kalk, zerrieb denselben auf das Feinste und setzte soviel Cubikcentimeter einer concentrirten Wasserglaslösung von bekannter Stärke hinzu, dass auf 5 Aequivalente CaO 2 Aequivalente SiO_2 kamen. Die Mischung wurde schnell zu einem homogenen Brei bearbeitet, so lange es die Consistenz erlaubte; die Masse erhärtete nämlich unter dem Pistill und nahm, vor

Digitized by Google

Kohlensäure geschützt, unter Wasser an Härte und Festigkeit so zu, dass sie nach 14 Tagen schon dem Kalkspath nahe kam. Kohlensäure zersetzte die klingende diaphane Masse mit grosser Leichtigkeit.

Seit Fuchs stimmen alle Beobachter darin überein, dass diese künstlich erzeugten Kalksilicate der Einwirkung der Kohlensäure um so besser widerstehen, je dichter die verwendete Kieselsäure ist.

Es genügen diese Versuche, um auf das Unzweideutigste zu beweisen, dass Kalk und Kieselsäure allein schon eine unter Wasser erhärtende Verbindung eingehen.

Kieselsäure und Thonerde.

Die Kieselsäure zählt bekanntlich zu den schwächsten Säuren auf nassem Wege; ihre Affinität wächst aber mit der Temperatur solchergestalt, dass es auf feurigem Wege eine stärkere Säure kaum geben dürfte.

Der amphotere Charakter der Thonerde lässt es a priori schon zweifelhaft erscheinen, dass bei gewöhnlicher Temperatur Verbindungen mit Kieselsäure erzeugt werden können.

Wissen wir doch nicht einmal mit Sicherheit von der Existenz kohlensaurer Thonerde; jedenfalls aber ist dieselbe nur eine äusserst lose Verbindung.

Plutonische Bildungen kieselsaurer Thonerde-Verbindungen giebt es eine sehr grosse Zahl; aber neptunische kennen wir mit Bestimmtheit keine; denn nach der herrschenden Ansicht sind die Zeolithe nicht für secundäre Bildungen auf nassem Wege zu halten. Ihnen liegt, wie den Thonen, eine plutonische Genesis zu Grunde; einfache neptunische oder neptunische und plutonische Metamorphosen führten zu ihrer Endbildung.

Es ist denn auch nicht gelungen, kieselsaure Thonerde-Verbindungen künstlich auf nassem Wege zu erzeugen. Heldt's Versuche hierüber führten, wie alle früheren, zu durchaus negativen Resultaten.

Kalk und Thonerde.

Etwas ganz Anderes ist es mit der Thonerde einer starken Basis gegenüber, wie der Kalk ist.

Digitized by Google

Kalk ist an und für sich im heftigsten Gebläsefeuer unschmelzbar; Thonerde kann erst im Knallgasgebläse zur Schmelzung gebracht werden. — Werden aber Beide gemischt erhitzt, so bewirkt die Affinität eine weit leichtere Schmelzung.

Schon Sefström (Journ. f. techn. u. öcon. Chem. 10) hat die Verbindungen $Al_2O_3,3CaO$; $2Al_2O_3,3CaO$; Al_2O_3,CaO als geschmolzene Massen im Essenfeuer dargestellt.

Heldt, welcher von der Ansicht ausging, dass für seinen Zweck nur solche Versuche maasgebend seien, welche den Verhältnissen der Cement-Darstellung entsprächen, wandte so hohe Temperaturen nicht an. Er erhielt deshalb keine verglasten, ja nicht einmal gesinterte Massen; konnte aber doch nachweisen, dass die Verwandtschaft von Kalk und Thonerde nicht unbeträchtlich sei, da es ihm selbst bei gewöhnlichem Kohlenfeuer gelang, die Verbindungen

$2Al_2O_3,3CaO$; $Al_2O_3,2CaO$ und $Al_2O_3,4CaO$

darzustellen, wie er daraus schloss, dass sich dieselben nach dem Glühen mit Wasser nicht mehr erhitzten (?), was bei Gegenwart von freiem Kalk unbedingt der Fall sein müsste.

Obgleich diesem Beobachter die Arbeit von Winkler (dies. Journ. 67, 444) vorlag, so stellte er seine Versuche doch so wenig kritisch an, dass er dem Kalkaluminat jede Erhärtungsfähigkeit an und für sich absprach.

Winkler hatte nämlich gezeigt, dass durch Glühen von Kalk und Thonerde hydraulische Massen erzeugt werden können. Wir lesen

a.a.O: 11 Aequivalente Kalk
1 „ Kali und
4 „ Thonerde

wurden innig gemengt und in einem hessischen Tiegel fest eingestampft 3 Stunden lang bei Weissglühhitze gebrannt.

„Das erhaltene Product war schwach zusammengesintert, erhitzte sich mit Wasser stark, erhärtete dabei rasch, zerfiel aber nach einiger Zeit. Während des Erhärtens wurde das Kali an das Wasser abgegeben. Das Kali enthielt etwas Thonerde gelöst.

Digitized by Google

8 Aequivalente Kalk
1 „ Kali und
4 „ Thonerde

sinterten stärker, erhärteten unter Wasser dauernd und es trat beim Anmachen nur geringe Erwärmung ein. Ein anderer Theil anstatt mit Wasser mit Chlorcalciumlösung angemacht, gab eine sehr harte hornige Masse, die sich in kohlensäurefreiem Wasser nicht veränderte, an der Luft aber mürbe wurde und in kohlensauren Kalk und Thonerdehydrat zerfiel."

Ich habe die Winkler'schen Versuche mit der Abweichung wiederholt, dass kein Alkali angewendet wurde und kann seine Angaben in allen Theilen bestätigen.

Kalk und Thonerde innerhalb der Grenzen Al_2O_3,CaO und $Al_2O_3,3CaO$ stark geglüht, erhärten mit Wasser vorzüglich; alle von mir dargestellten Aluminate wurden aber durch Kohlensäure zersetzt.

Fremy hat in neuester Zeit eine Arbeit über hydraulische Mörtel veröffentlicht, welche die Angaben Winkler's gleichfalls bestätigt. Von besonderem Interesse in Fremy's Arbeit (Compt. rend. 60) ist, dass er höhere Temperaturen in Anwendung gebracht hat bei der Darstellung von Kalkaluminaten als Winkler, Heldt und ich und dabei die sehr beachtenswerthe Beobachtung gemacht hat, dass die Hydraulicität der Kalkaluminate mit der Temperatur wächst.

Er hat gezeigt, dass in sehr hohen Temperaturen die Thonerde ein ausgezeichnetes Flussmittel für Kalk sei. — Es gelang ihm, aus einer Mischung von

93 Theilen Kalk und
7 „ Thonerde

eine gesinterte und fast geflossene Masse im Windofen herzustellen. Mischungen von

80 Th. Kalk
20 „ Thonerde

und

90 Th. Kalk
10 „ Thonerde

konnten vollkommen verglast erhalten werden.

„Die Kalkaluminate, sagt er, welche eine so bedeutende Menge Kalk enthalten, sind krystallinisch und von körnigem Bruch; ihre Reaction ist stark alkalisch; sie verbinden sich mit Wasser unter Wärmeentwickelung; man könnte sie fast

Digitized by Google

geschmolzenem Kalke vergleichen. — Diese sehr basischen Kalkaluminate, welche mit Wasser wie lebendiger Kalk gedeihen, können keine Rolle bei der Erhärtung des Cementes spielen.

Anders ist es mit den weniger basischen Aluminaten Al_2O_3,CaO; $Al_2O_3,2CaO$; $Al_2O_3,3CaO$.

Wenn man diese in ein feines Pulver verwandelt und sie mit einer geringen Menge Wasser anrührt, so binden sie fast augenblicklich und erzeugen Hydrate, welche unter Wasser eine bedeutende Härte erlangen.

Die Kalkaluminate, welche mit Wasser erhärten, haben ausserdem die Eigenschaft, indifferente Körper, wie den Quarz, zu verkitten.

Ich habe das Aluminat $Al_2O_3,2CaO$ mit 30, 60, 80 p.C. Sand vermischt und auf diesem Wege Pulver erhalten, welche unter Wasser die Härte und Festigkeit der besten Steine erlangten."

Es steht also fest, dass Thonerde und Kalk auf nassem Wege vorzüglich hydraulische Verbindungen geben.

Ich werde später noch hierauf zurückkommen.

Kalk und Eisenoxyd.

Es kann kein Zweifel sein, dass Eisenoxyd im gebrannten Cement in chemischer Verbindung ist; ob allein mit Kalk, oder auch mit Kieselsäure, ist eine noch offene Frage; nach meiner Ansicht verhält sich dasselbe der Thonerde ganz analog. Winkler hat auch gezeigt, dass dem Eisenoxyd-Kalk hydraulische Eigenschaften zukommen, wenn schon nicht in so hohem Grade als dem Kalkaluminat. Sehr möglich, dass auch hier die Erhärtungsfähigkeit und Beständigkeit mit der Temperatur wachse.

Kieselsäure und Magnesia.

H. Sainte-Claire Deville hat gezeigt (Compt. rend. 61), dass Magnesia in der dichten Form, wie sie aus Chlormagnesium oder dem salpetersauren Salz durch Glühen dargestellt werden kann, an und für sich schon mit Wasser ganz vorzüglich erhärtet. Es kann einfach auf seine Arbeit verwiesen werden, umsomehr als diese Thatsache für die

Digitized by Google

Erhärtung des Portland-Cementes von gar keinem Belang ist; während sie für den Erhärtungsprocess solcher hydraulischen Mörtel, welche aus dolomitischem Kalke erzeugt werden, alsdann von der grössten Wichtigkeit ist, wenn zu ihrer Darstellung nur mässige Rothgluth angewendet wurde, wie für die hydraulischen Kalke (der Praxis) und auch wohl Roman-Cemente.

Frisch gebrannte Magnesia, selbst in der lockeren Form der aus kohlensaurem Salz erzeugten, mit Wasserglas, wie oben beim Kalk angegeben, angemacht, ergab mir sehr gut erhärtende Massen, von vorzüglicher Beständigkeit in Luft und Wasser.

Kieselsäure und Alkalien.

Die Verwandschaft der Kieselsäure zu den Alkalien ist bei höherer Temperatur eine sehr beträchtliche. Der Lösung der kieselsauren Alkalien in Wasser entziehen Kalk und Magnesia die Kieselsäure vollständig, um damit erhärtende Verbindungen einzugehen. Die kieselsauren Alkalien sind mithin für den Erhärtungsprocess ebenfalls nützlich; sie führen die Kieselsäure in löslicher, verbindungsfähiger Form, bieten sie dem Kalk und wirken also indirect cementirend.

Ihr Nutzen beschränkt sich aber nicht auf das genannte Verhalten und es wird später gezeigt werden, dass sie noch andere nicht unwichtige Rollen spielen.

Schwefelsäure und Kalk.

Der schwefelsaure Kalk, sowie die Verbindungen dieser Basis mit etwa vorkommenden anderen feuerbeständigen Säuren, z. B. der Phosphorsäure, tragen entschieden zur Erhärtung nicht bei; es sei denn, dass erst im Verlaufe des Erhärtungsprocesses aus etwa möglichen Spuren von Calciumoxysulfuret schwefelsaurer Kalk gebildet werde, welcher durch Wasseraufnahme in erhärtenden Gyps übergeht. Präexistirender und im Feuer gebildeter schwefelsaurer Kalk kann gewiss als in der nicht erhärtungsfähigen Form angenommen werden. — Es sind diese Kalksalze, sobald sie in grösserer Menge vorhanden sind, entschieden als schädliche Beimischungen 7

Digitized by Google

betrachten; da sie zur Erhärtung nicht beitragen und auch nicht die Härte und Dichtigkeit der Cementmasse besitzen.

Das Brennen.

Aus den nach den oben angegebenen Grundsätzen gemischten Rohmaterialien werden gewöhnlich Stücke gleicher Grösse (Backsteine) geformt; sind diese gut lufttrocken geworden, so werden sie gebrannt.

Diess geschieht meist in Schachtöfen von 40 — 80 Fuss Höhe und einer lichten Schachtweite von 7 — 12 Fuss. In einer Höhe von 3 — 4 Fuss über dem Erdboden liegt ein entsprechend starker Rost, dessen Stäbe sich nach beendetem Brande gänzlich entfernen lassen.

Die mehr oder minder gesinterte Masse gleitet beim Erkalten theils freiwillig nieder, theils wird das Fallen derselben mit Brechstangen befördert.

Die Oefen werden solchergestalt beschickt, dass je eine Lage Brennmaterial und eine Lage Cementsteine abwechseln. Die regelmässige Form der Steine gestattet den Ofen so zu füllen, dass die Feuergase überall die nöthigen Durchzugscanäle vorfinden und der Brand in Folge dessen möglichst gleichmässig ausfällt.

Als Brennmaterial wird in der Regel Coke angewendet; weil es von Wichtigkeit ist, ein möglichst reines Material zu verwenden, da dessen feuerfeste Bestandtheile den Cement verunreinigen, und weil beim Coke die Bildung von schwefelsaurem Kalk auf ein Minimum beschränkt wird. Es werden aber auch Stein- und Braunkohlen angewendet, für letztere aber müssen die Oefen wesentlich anders construirt sein; denn hier kann und darf unmöglich das Brennmaterial mit dem Cement in directe Berührung kommen; es sei denn, dass man Ringöfen anwende, wie diess in neuester Zeit allerdings mit bestem Erfolge geschehen ist (zu Amoenenberg am Rhein); denn hier genügt bekanntlich eine weit geringere Brennmaterialmenge und wird die Asche auch zum grössten Theil noch in den Beschickungscanälen abgelagert.

Dass die Intensität des Brennens nicht gleichgültig ist,

Digitized by Google

geht schon daraus hervor, dass zu stark gebrannter Cement mit Wasser gar nicht mehr bindet.

Für jedes Material ist der geeignete Hitzegrad durch Versuche zu erproben. Je dichter das Rohmaterial ist, desto schärfer muss im Allgemeinen der Brand sein. Aus Steinkalk und Schlämmkreide bereitete Mischungen erfordern eine höhere Temperatur als solche, welche mit lockerem Wiesenkalk erzeugt werden; für jene sind deshalb auch höhere Oefen erforderlich.

Der Hitzegrad liegt jedoch nicht innerhalb allzu enger Grenzen; er variirt auch in einem bis 150 Tonnen haltenden Ofen nicht ganz unbedeutend.

Die Hydraulicität wächst, wie man sich leicht überzeugen kann, und wie diess Fremy (a. a. O.) im Speciellen auch für die Kalkaluminate gefunden hat, mit der Intensität des Brennens; für den Cement jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze; wird er zu dicht, so erhärtet er nicht mehr, oder besser gesagt, von einem gewissen Aggregationsgrade an nimmt die Erhärtungsfähigkeit, mit zunehmender Dichtigkeit ab.

Es haben sich alsdann auf feurigem Wege Verbindungen erzeugt, welche bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls vollkommen beständig sind und die vom Wasser nicht mehr angegriffen und dadurch zur Umlagerung der Moleküle disponirt werden können.

Die zur Erzeugung von Portland-Cement erforderliche Temperatur ist Weissgluth. Wie soeben gesagt, darf aber das Cementgut durchaus nicht soweit erhitzt werden, dass es fliesse; jedoch selbst ehe dieser Grad der Erweichung eingetreten, wird der Cement schon untauglich, todtgebrannt, um den technischen Ausdruck zu gebrauchen.

Die Farbenveränderungen, welche im Feuer vor sich gehen, können einen wesentlichen Anhalt über die beim Brennen innezuhaltende Grenze darbieten.

Bei dunkler Rothglühhitze wird der kohlensaure in ätzenden Kalk verwandelt; schon bei dieser Temperatur wirkt der Kalk energisch aufschliessend auf den Thon. Bei lebhafter, nur eine Stunde anhaltender Rothgluth wird derselbe

Digitized by Google

so vollständig zersetzt sein, dass mit Ausnahme gröberer Quarzpartikel sämmtliche Kieselsäure in die lösliche Modification übergeführt ist und sich Alles in verdünnter Salzsäure löst.

Jetzt hat die Masse eine hellgelbbraune Farbe angenommen. Die Erhärtungsfähigkeit derselben ist nur gering; sie erhitzt sich mit Wasser stark und zerfällt an der Luft, genau wie gewöhnlicher Kalk.

Mit steigender Temperatur wird die Masse immer dunkler braun; ihre Beständigkeit an der Luft wächst mit ihrer Erhärtungsfähigkeit; ihre Erhitzung mit Wasser nimmt ab; Beweise, dass der ätzende Kalk mehr und mehr in chemische Verbindung mit den Bestandtheilen des Silicates tritt.

Mit Weissgluth wird die Masse grau, nimmt einen Stich in's Grüne (von einer Eisenoxyd-Kalk oder -Silicatbildung) an, welcher wiederum mit der Temperatur zunimmt.

Bis jetzt hat noch immer die Güte und Erhärtungsfähigkeit des Cementes zugenommen; denn die Härte und Widerstandsfähigkeit des angemachten Cementes steht, innerhalb der zulässigen Grenzen, mit der Dichtigkeit des gebrannten Cementes in geradem Verhältniss, wie auch später gezeigt werden soll.

Nimmt die Intensität des Feuers noch weiter zu, so tritt an die Stelle der grüngrauen eine blaugraue Färbung und dann wird der Cement schon untauglich.

Bei noch weiterer Steigerung der Temperatur wird die Masse immer dichter, man könnte sagen basaltischer; zuletzt geht sie in den Zustand vollkommener Schmelzung über und wird obsidianartig.

Im ersten Stadium giebt sie ein helles, gelbbraunes, lockeres Pulver; im zweiten, dem Normalzustande ein graues, scharfes Pulver, mit einem Stich ins Grüne; im dritten ist das Pulver entschieden blaugrau, während das letzte, der verglaste Cement, ein helles, weissgraues, äusserst scharfes Pulver liefert, wie wir es an Gläsern kennen.

Man hat also sein Augenmerk darauf zu richten, dass durchweg die bimsteinartige grüngraue Masse erzeugt werde; dass man möglichst wenig gelbbraune Stücke einerseits und

Digitized by Google

so wenig als möglich blaugraue und verglaste Partien andererseits erhalte.

Der gebrannte Cement soll gut „stehen," d. h. die Stücke sollen beim Erkalten nicht zerfallen. — Dieses spontane Zerfallen tritt ein beim blaugrauen, todtgebrannten, aber auch beim ganz normal gebrannten Cement; in diesem Falle liegt die Ursache in der chemischen Zusammensetzung allein.

Je kalkhaltiger (basischer) die Mischung ist, desto sicherer lässt sich der Cement normal brennen und desto weniger zerfällt er nach dem Brande; thonreiche Mischungen zerfallen je nach ihrer Zusammensetzung mehr oder weniger stark, oft total.

Der zerfallene Cement stellt, wenn von normal gebrannter Masse herrührend, ein äusserst feines hellbraunes Pulver dar; todtgebrannter, blauer Cement giebt ein ebenso feines blaugraues Pulver.

Um zu sehen, ob das Zerfallen normal gebrannten Cementes in der That nur von der fehlerhaften chemischen Zusammensetzung herzuleiten sei, oder ob die Dauer oder Intensität des Brennens von wesentlichem Einfluss darauf sei, nahm ich 4 verschiedene Mischungen und unterwarf dieselben einer Reihe von Brennversuchen.

A war eine sehr kalkhaltige Mischung, in welcher auf 63,1 CaO 24,4 SiO_2 kamen.

B war eine thonreiche Mischung, in welcher auf 59,2 CaO 26,3 SiO_2 kamen.

C auf 61,9 CaO 25,1 SiO_2 und

D auf 61,1 CaO 25,6 SiO_2 enthaltend.

Es wurde ein Probirofen von 8 Zoll lichter Weite und 25 Zoll Höhe, vom Rost bis zum Schornstein gerechnet, angewendet. Wurde ein Schornstein aufgesetzt, so betrug die Höhe vom Rost ab 40 Zoll, bei zwei Schornsteinen 55 Zoll und bei dreien 72 Zoll.

Es wurden immer nur wenige Proben eingelegt, damit alle in einer horizontalen Ebene zu liegen kommen und möglichst in der Mittelschicht niedergingen. — In der ersten Columne der folgenden Zusammenstellung ist die Cokemenge in Kilogrammen; in der zweiten die Brennzeit in Minuten;

Digitized by Google

in der dritten die Anzahl der Schornsteine (Intensität); in der letzten Columne die Qualität der gebrannten Proben verzeichnet, der Art, dass auf das Zerfallen, sei es zu braunem oder blauem Pulver oder auf gutes Stehen der Proben besonders Werth gelegt ist.

A.

Brennmaterial in Kilogrm.	Brennzeit in Minuten.	Anzahl der Schornsteine.	Qualität.
2,35	80	1	Stand sehr gut.
2,50	80	1	„ „ „
1,83	60	2	„ „ „
3,45	110	2	„ „ „
5,50	170	3	Etwas blaues Pulver.

B.

2,00	70	ohne	Stark zerfallen.
2,25	70	1	„ „
2,50	90	1	„ „
2,50	90	1	„ „
3,45	110	2	„ „

C.

1,91	60	1	Sehr wenig zerfallen.
2,00	60	1	„ „ „
2,55	90	1	„ „ „
2,83	95	1	„ „ „
4,25	140	2	Etwas stärker zerfallen.
5,66	170	3	Noch mehr zerfallen; blaues Pulver.

D.

1,85	60	1	Nicht stark zerfallen.
2,33	70	1	„ „ „
2,33	80	1	„ „ „
2,50	120	1	„ „ „
3,45	110	2	Stärker zerfallen.
5,66	170	3	Sehr zerfallen; blaues Pulver.

D mit 2 p.C. Natron (auf gebrannten Cement).

1,86	60	1	Stand vorzüglich.
2,33	70	1	„ „
3,45	110	2	Etwas zerfallen.
5,66	170	3	Stark zerfallen; blaues Pulver.

Digitized by Google

Aus dieser Versuchsreihe folgte:

1) dass die Intensität des Brennens zur Erzeugung eines guten Portland-Cementes nicht in sehr engen Grenzen eingeschlossen liegt. — Diess bestätigt auch die praktische Erfahrung, dass oft ein ganzer Brand durchweg untadelhaft ausfällt; während doch Jedermann zugeben wird, dass die Temperatur eines bis 150 Tonnen haltenden Ofens an verschiedenen Stellen nicht unbedeutend differiren muss;

2) dass die Ursache des Zerfallens nur dann im Brennen zu suchen, wenn todtgebranntes, blaugraues Pulver fällt;

3) dass die Temperatur um so höher steigen darf, je kalkhaltiger die Mischung ist;

4) dass bei normalem Brande die Alkalien das Zerfallen auf das Vollkommenste verhüten;

5) lehrten mit B angestellte Versuche, dass das Zerfallen nicht von einer physikalischen Spannung in der schnell erkalteten Masse herzuleiten sei; die Art der Abkühlung vielmehr ohne jeden Einfluss sei; denn Proben, welche weissglühend dem Ofen entnommen und schnell gekühlt wurden, zerfielen nicht stärker als solche, welche im gut geschlossenen Ofen langsam oder in glühender Asche äusserst langsam gekühlt waren.

Durch Zusatz von Kalk oder Alkalien lässt sich also das Zerfallen des Cementes verhüten, wenn sonst nicht durch zu scharfes Brennen die erwähnten blaugrauen Massen erzeugt werden. In der Praxis kann aber nur an einen Kalkzusatz gedacht werden, da schon der Preis der Alkalien ihre Anwendung verbietet, grössere Mengen derselben ausserdem auch nicht ohne gewisse Nachtheile sind und die Alkalien überhaupt nicht in dem Maasse wie der Kalk vor den Uebelständen zu hoher Temperaturen schützen.

Um den Einfluss der Alkalien im Vergleich zum Kalk zu ermitteln, fügte ich zu einer normalen Cementmischung äquivalente Mengen von kohlensaurem Alkali und kohlensaurem Kalk. Es resultirte aus den mit diesen Mischungen angestellten Versuchen:

1) dass die Proben mit Alkalizusatz bei normalem Brande vorzüglicher standen als diejenigen mit Kalk; letztere aber

Digitized by Google

noch sehr gut standen, wenn jene schon blaugraue, stark zerfallende Massen gaben;

2) dass bei Proben mit Alkalizusatz weit eher Volumenveränderung eintrat, dass sie verhältnissmässig viel stärker trieben und rissen;

3) dass die Proben mit Alkali stärker von den Atmosphärilien zersetzt wurden und an der Luft sehr starke Efflorescenz zeigten.

Ich konnte ohne Nachtheil das Doppelte von der schon Treiben verursachenden Alkalimenge an Kalk hinzufügen. Während die entsprechende Kalkprobe noch untadelhaft war, trieb und riss die Alkaliprobe schon in so hohem Grade, wie ich es in der Praxis sonst noch niemals gesehen hatte; als bei noch höherem Zusatze auch die Kalkprobe ihr Volumen zu ändern begann, da zerklüftete die entsprechende Alkaliprobe sich solchermaassen, dass sie ihr Volumen fast um die Hälfte vermehrte und in Folge total zerfiel.

Die Auswitterung kohlensaurer Alkalien aus dem Mauerwerk ist bekanntlich eine der unangenehmsten Erscheinungen.

Je feiner Thon und Kalk gemischt werden, desto höher kann man unbeschadet mit dem Kalkgehalte gehen; ja alsdann ist ein möglichst hoher Kalkgehalt vom grössten Nutzen; da er, wie gezeigt wurde, vorzüglich gute Brände zur Folge hat.

Nichts ist aber gefährlicher, als bei schlechter mechanischer Mischung den Kalkgehalt zu steigern; alsdann wird man nämlich anstatt einen Fehler (das Zerfallen) zu beseitigen, nur noch einen anderen Nachtheil (das Treiben) hinzufügen, und diess liegt klar zu Tage.

Bei mangelhafter mechanischer Mischung hat man, statt einer möglichst homogenen, eine sehr heterogene Masse, in der stellenweise Thon, stellenweise Kalk in bedeutendem Ueberschusse oder ganz unvermischt vorhanden sind; Cement mit zu viel Kalk, verändert sein Volumen, treibt und reisst.

Bei schlechter mechanischer Mischung wird fast immer Beides eintreten.

Es kann nicht genug hervorgehoben werden, dass auf die innigste Mischung das grösste Gewicht zu legen sei. Wer

Digitized by Google

das nicht genugsam würdigt und die Fehler in anderen Verhältnissen sucht, der kann oft völlig rathlos werden; denn in welchen Verhältnissen auch immer er Kalk und Thon mische, sie versagen ihm insgesammt.

Ich habe nun die Frage zu beantworten: wie hoch darf der Kalkgehalt steigen, in welchen Grenzen liegt die richtige chemische Mischung?

Es waren oben (pag. 265) die Formeln:

$$10SiO_2(R_2O_3),20CaO \text{ und}$$
$$10SiO_2(R_2O_3),24CaO$$

aufgestellt worden. Nimmt man für Kalk, Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd aus der pag. 260 gegebenen Zusammenstellung diverser Portland-Cemente die Durchschnittswerthe, so erhält man:

CaO	= 59,52,	in Aequivalenten	= 2,1257
SiO_2	= 23,96,	„ „	= 0,7987
Al_2O_3	= 7,30,	„ „	= 0,1423
Fe_2O_3	= 3,31,	„ „	= 0,0414

und daraus berechnet sich die Formel:

$$100SiO_2(R_2O_2),216CaO,$$

welche also innerhalb der obigen Ausdrücke liegt.

Ich habe die Menge des Kalkes in einer sehr ausgedehnten Versuchsreihe innerhalb der Grenzen 200 und 240 schwanken lassen und gefunden:

1) dass unterhalb 200 Zerfallen, über 240 Treiben eintritt;

2) dass es vortheilhaft ist, nicht unter 220 zu gehen, weil ein möglichst hoher Kalkgehalt in jeder Beziehung vorzüglicheren Cement bedingt, wofern nicht Treiben eintritt;

3) dass man der Grenze 240 um so näher kommen darf, je inniger die Mischung ist;

4) dass die kalkreicheren Cemente langsamer anziehen, aber vorzüglicher erhärten.

Den aufgestellten Formeln ist kein absoluter Werth beizulegen; ihre relative Bedeutung aber ist nicht zu verkennen; das richtige Mischungsverhältniss wird mit mathematischer Genauigkeit aus den Rohmaterialanalysen berechnet. — Wenn bei der Aufstellung dieser empirischen Formeln nur

Digitized by Google

Kalk, Kieselsäure und die Sesquioxyde in Rechnung gezogen worden sind, so ist diess streng genommen ungenau; ich habe aber geglaubt, bei der geringen Menge der Magnesia in Portland-Cementen, dieselbe unbeachtet lassen zu dürfen, zumal die grössere Quote davon wohl immer mit dem Thon, also in Silicatform eingeführt wird. Sobald aber der angewendete Kalk eine nur irgendwie beträchtliche Menge als kohlensaures Salz enthält, ist dieselbe genau wie jener in Rechnung zu bringen. — Dass auf die Alkalien keine Rücksicht genommen worden, liegt darin, dass dieselben, wie sogleich gezeigt werden soll, bei der Erhärtung eliminirt werden, zur Constitution also eigentlich nicht beitragen. Uebrigens ist auch ihre Menge nur sehr gering und übersteigt den Gehalt sehr weniger Procente nicht.

Der Erhärtungsprocess.

Normaler Portland-Cement mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, bindet je nach seiner Zusammensetzung und dem Hitzegrade, welchem er ausgesetzt worden, mehr oder minder rasch.

Je kalkhaltiger die Mischung und je stärker sie gebrannt ist, um so langsamer zieht der Cement an. Von dem Momente der Erstarrung an, erhärtet er zunehmend, sowohl an der Luft, wie im Wasser. An der Luft ohne jeden Substanzverlust; unter Wasser aber wird er zunächst nicht unbeträchtlich angegriffen.

Der Cement ist nämlich, wie wir sogleich sehen werden, nicht unlöslich in Wasser.

Vor Allem aber werden durch Wasser die Alkalien extrahirt. Kieselsäure Alkalien lösen sich leicht in Wasser; Kalkhydrat entzieht solchen Lösungen die Kieselsäure vollständig; die Alkalien werden frei und vom Wasser ausgewaschen.

In der ersten Zeit des Erhärtungsprocesses geht die Erhärtung an der Luft auffallend rascher vor sich als unter Wasser; einmal, weil das Wasser zersetzend auf die äusseren Schichten wirkt und zum andern, weil die zur Erhärtung beitragende Kohlensäure in beschränkten Wassermengen nicht so reichlich geboten wird, als durch die constante Atmosphäre.

Digitized by Google

Man kann sich aber leicht davon überzeugen, dass die inneren, vor der Einwirkung des Wassers und der Kohlensäure geschützten Parthien in Luft und Wasser gleich stark erhärten. — Man hat zu dem Zweck nur nöthig, correspondirende Versuche mit Luft- und Wasserproben anzustellen; nach welcher Frist man auch ihr Inneres auf den Härtegrad prüfen mag, man wird keinen Unterschied wahrnehmen können.

Gunning hat zuerst gezeigt, dass destillirtes kohlensäurefreies Wasser den Cement löst.

Feichtinger (Dingl. polyt. Journ. 152) hat seine Angabe bestätigt.

15 Grm. Portland-Cement wurden von Feichtinger zwei Monate mit Wasser behandelt und verloren in dieser Zeit an dasselbe:

1,408 Grm. CaO
0,032 „ Al_2O_3 und
0,102 „ SiO_2.

Ich behandelte 2,035 Grm. Portland-Cement mit ausgekochtem destillirten Wasser; nach je drei Tagen wurde das Wasser erneuert.

Nach 17 Tagen hatten 40 Kilogrm. Wasser 1,752 Grm. gelöst. Der Rest hatte das flockige Ansehen von Kieselsäure-, Thonerde- und Eisenoxydhydrat und war von letzterem bräunlich gefärbt.

Wie kann aber der Cement im Wasser beständig sein, wird man fragen, wenn dasselbe ihn zu lösen vermag.

Die Dichtigkeit des Cementes einerseits und die Kohlensäure andererseits sind es, welche ihn vor der Zersetzung durch Wasser schützen.

Fuchs sagt a. o. a. O. „Da der Kalk sich nie sehr schnell mit dem Cement (ursprünglicher Bedeutung) vereinigt, so findet er auch leicht Gelegenheit, Kohlensäure anzuziehen; es gesellt sich somit zum Silicat auch Kalkcarbonat, welches letztere oft ziemlich tief in das Innere der Masse eindringt; besonders wenn sie nur langsam anzieht. Das Aeussere bekommt dadurch in kürzerer Zeit eine grössere Consistenz als das Innere, was den Vortheil gewährt, dass das Wasser nicht

Digitized by Google

mehr störend auf das Innere wirken und Kalk und Cement dort ihre gegenseitige Einwirkung ruhig fortsetzen können."

Zu dieser Bildung von kohlensaurem Kalk kann sich nun noch die Abscheidung von Kieselsäure aus dem kieselsauren Alkali gesellen und diese Beiden verkitten die Masse alsdann so fest, dass selbst das Eindringen der Kohlensäure, geschweige denn des Wassers aufgehoben wird.

Bei seinen Versuchen mit dem von ihm entdeckten Wasserglase hat Fuchs beobachtet, dass die aus verdünntem Wasserglase durch die atmosphärische Kohlensäure abgeschiedene Kieselsäure Pulver von Kreide, Ziegelstein u. a. m. sehr energisch zu verkitten und in steinharte Massen umzuwandeln vermag.

Heldt hat diese Angaben bestätigt.

Ich habe seit Jahren dieselben Versuche angestellt und es erübrigt nur noch Folgendes darüber zu sagen: Weder bei Anwendung von Quarzpulver, noch von Ziegelmehl, noch von Kreidepulver ist es mir gelungen, selbst nach Jahresfrist die vollkommene Erhärtung oder Verkittung auch nur einige Cubikcentimeter grosser Stücke herbeizuführen. Die Verkittung, welche äusserlich ganz bedeutende Härte (4—6) bewirkte, drang nur wenige Millimeter tief ein und wurde so vollkommen, dass ein weiteres Eindringen von Wasserglas und Kohlensäure unmöglich wurde.

Wenn jahrealte erhärtete Cementblöcke beziehentlich des Eindringens der Kohlensäure untersucht wurden, so fand ich dieselbe bei guten, stark erhärteten Cementen immer nur wenige Millimeter tief eingedrungen.

Meist sieht man deutlich eine schmale Zone von dunklerer Färbung (oft bräunlich) den Kern umschliessen; sie zeigt bis zu welcher Tiefe die Luft, mithin Kohlensäure gelangen konnte; die darunter liegenden Parthien erweisen sich als kohlensäurefrei.

Wir sahen, dass die künstlich erzeugten Kalksilicate um so energischer durch Kohlensäure zersetzt werden, je lockerer sie sind; fein zertheilter Portland-Cement wird ebenfalls von Kohlensäure rasch zersetzt. — Bei einem Versuche, wo ich durch in Wasser suspendirtes Portland-Cementpulver Kohlen-

Digitized by Google

säure leitete, war schon nach 3 Tagen mehr als die Hälfte allen Kalkes in kohlensauren verwandelt.

Die Kohlensäure, welche also einerseits conservirt, kann andererseits unter gewissen Verhältnissen auch die Zersetzung des Cementes bewirken.

Fuchs sagt mit Recht: „Uebrigens kann die Kohlensäure auch zersetzend auf den hydraulischen Mörtel einwirken und das vorzüglich dann, wenn ein sehr lockeres Cement dazu genommen worden ist, womit sich selten ein sehr cohärentes Product bildet; wie es z. B. der Fall ist, wenn man feine und lockere chemisch präparirte Kieselsäure als Cement verwendet. Die Kohlensäure bemächtigt sich allmählich des Kalkes und die Kieselsäure wird ausgeschieden und somit der Zusammenhang ganz aufgehoben."

Dass die aus erhärtetem Kalksilicat ausgeschiedene Kieselsäure nicht verkittend wirken kann, leuchtet ein, denn in dieser Verbindung ist sie schon, wenn ich mich so ausdrücken darf morphologisch organisirt, d. h. sie ist schon in fester Form vorhanden, kann ihren Platz nicht mehr verändern, nicht beweglich werden und dadurch die Moleküle von kohlensaurem Kalk verkitten.

Die pag. 274 aufgestellte Behauptung, dass die Widerstandsfähigkeit und Härte, welche der mit Wasser angemachte Cement erlange, mit der Dichtigkeit des gebrannten Cementes in geradem Verhältniss stehe; ist nach dem soeben Gesagten vollkommen richtig. Je lockerer der Cement nach dem Brennen, desto unvollkommener ist die durch kohlensauren Kalk und Kieselsäure bewirkte Verkittung und desto weiter muss die Zersetzung durch Kohlensäure und Wasser durchgreifen.

Feichtinger (a. o. a. O.) fand zwar bei 4 Jahre altem erhärteten Portland-Cement fast 15 p.C. Kohlensäure; gute, stark erhärtende Portland-Cemente nehmen aber nicht so viel Kohlensäure unter gewöhnlichen Verhältnissen auf.

Ich kann mich auch nicht zu seiner Ansicht bekennen, dass durch die Aufnahme von Kohlensäure und in Folge dieser durch die allmähliche Ueberführung des freien Kalkes in kohlensauren Kalk, die hydraulischen Mörtel eine Härte wie natürliche Steine erlangen. Meine Beobachtungen haben

Digitized by Google

mir insgesammt gezeigt, und Feichtinger hat diess später selbst ausgesprochen, dass Portland-Cement ohne Kohlensäure ebenso stark erhärtet, als unter ihrer Mitwirkung.

Die Wassermenge, welche in der Praxis bei der Mörtelbereitung dem Cemente hinzugefügt wird, beträgt etwa die Hälfte seines Gewichtes.

Der vor Kohlensäure möglichst geschützte erhärtete Portland-Cement pflegt 14—16 p.C. Wasser zu enthalten. — Ich untersuchte, mehr aus praktischem Interesse, ob der Cement bei der Zubereitung nicht schon eine für jeden Fall ausreichende Wassermenge erhielte, oder ob unter gewöhnlichen atmosphärischen Verhältnissen das Wasser eher verdunsten könne, ehe die Aufnahme vollständig beendet sei.

Es wurde ein Portland-Cement mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt; nach dem Binden erschien sämmtliches Wasser verschluckt.

100 Theile Cementpulver hatten aufgenommen
43,4 „ Wasser.

Im Exsiccator über Schwefelsäure betrug der Wassergehalt nach 32 Tagen noch 9,39 Theile Wasser. Derselbe Cement mit Wasser solange benetzt, als er dasselbe begierig verschluckte und trocken erschien, hatte auf

100 Theile Cementpulver
36,87 „ Wasser

absorbirt; dieser in sehr dünner Lage und sehr geringer Menge angemachte Cement über Chlorcalcium auf die Wasserabnahme geprüft, zeigte nach 20 Tagen noch einen Gehalt von 8,48 Theilen Wasser.

Diesen Versuchen zufolge kann gewiss behauptet werden, dass nur hohe Temperaturen (geheizte Räume), starke und anhaltende Insolation, oder ganz trockene Backsteine im Stande sein können, dem Mörtel so viel Wasser zu entziehen, dass seine Erhärtung gefährdet werden könnte. — Das ängstliche und vielfach angerathene starke Benetzen von Cementmauerwerk ist also nicht nöthig; man achte nur darauf, dass die Backsteine vor der Verarbeitung gehörig angefeuchtet werden.

Ueber die Wasseraufnahme beim Erhärten der Cemente

Digitized by Google

hat Feichtinger (a. o. a. O.) eine sehr mühevolle und verdienstliche Arbeit geliefert; da meine Versuche ganz conforme Werthe ergaben, so verweise ich gern auf die frühere Arbeit.

„Wir wissen auf das Bestimmteste, sagt dieser Autor, dass die hydraulischen Mörtel beim Erhärten Wasser chemisch binden und dass das Wasser in dem Erhärtungsprocess eine grosse Rolle spielt. Aber wie die Aufnahme geschieht, darüber sind die Ansichten sehr verschieden."

In Fuchs' Preisschrift lesen wir:

„Während der Kalk sich mit dem Silicat verbindet, wird auch ein Theil des Wassers in den festen Zustand versetzt und es entsteht gleichsam eine zeolithartige Zusammensetzung und das Wasser ist mithin auch ein Ingredienz der hydraulischen Mörtel."

„Die Ansicht Anderer, sagt Feichtinger, geht dahin, dass die in einem hydraulischen Kalk bereits vorhandenen Silicate das durch das Brennen verlorene Wasser beim Anmachen mit Wasser und dem darauf folgenden Erhärten wieder binden."

Seiner Ansicht, dass in jedem hydraulischen Mörtel, also auch im Portland-Cement, sich freier Kalk befinde (im gebrannten Zustande), folgend, suchte er durch das Experiment nachzuweisen, ob die Silicate oder der Kalk das Wasser aufnehmen, und in welcher Weise, und wie viel von den Silicaten, wie viel vom Kalk gebunden würde.

Die Silicate geben nämlich ihr Wasser bei einer weit niedrigeren Temperatur ab, als der Kalk, welcher dasselbe erst bei Rothgluth entlässt.

Wird gepulverter erhärteter Cement im Wasserbade bei 100° getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme bei dieser Temperatur mehr stattfindet und dann im Luftbade bei 300° bis zu constantem Gewicht erhitzt, so wird nur das Wasser der Silicate ausgetrieben. Das bei Rothgluth fortgehende Wasser stammt vom Kalkhydrat.

Er untersuchte alsdann, in welchem Verhältniss das Wasser nach und nach von hydraulischen Mörteln gebunden würde und welcher Zeit sie bedürften, um die ganze Summe Wasser, die sie chemisch binden, aufzunehmen.

Digitized by Google

Man sehe hierüber seine Versuchsreihe, nach welcher das Wasser sich von den Silicaten eher gebunden zeigte, was er als Beweis dafür gelten lässt, dass der freie Kalk, den er im gebrannten Cement annimmt, von geschmolzenem Silicat umhüllt und somit vor dem Wasser geschützt sei.

Er wendet sich dann zu Versuchen darüber, ob erhärtete hydraulische Mörtel nach dem Glühen zum zweiten Male mit Wasser erhärten könnten und wie viel Wasser sie dabei aufnähmen.

„Denn tritt die Erhärtung, sagt er, in Folge einer Hydratbildung der bereits in den hydraulischen Kalken enthaltenen Silicate ein, so müsste auch das zweite Mal eine Erhärtung stattfinden; ist die Erhärtung aber Folge einer chemischen Verbindung der Kieselsäure mit dem Kalke, so wird ein hydraulischer Mörtel das zweite Mal nicht mehr erhärten."

Es zeigten ihm seine dahin gehenden Versuche:

1) dass der freie Kalk nun sein Wasser sofort aufnimmt, weil keine glasige Decke mehr ihn schützt;

2) dass dieselbe Wassermenge aufgenommen wird, wie beim ersten Anmachen;

3) dass die Härte nicht wieder dieselbe wird.

Wenn Feichtinger beweisen will, dass die Erhärtung nicht durch die Wasseraufnahme allein bedingt ist, so hat er vollkommen Recht; anders ist es aber, wenn es sich darum handelt, ob der ein Mal erhärtete Cement durch Glühen unter keinen Umständen in eine wieder erhärtende Verbindung übergeführt werden könne; wie diess bislang von Feichtinger und allen Autoren behauptet worden ist. (Diese Annahme muss als eine irrige bezeichnet werden; die Versuche, welche ihr zu Grunde liegen, sind als ungenau zu betrachten.)

So einfach, wie Feichtinger es durch die oben angeführten Worte ausdrückt, ist der Erhärtungsprocess überhaupt nicht.

Weiter unten bei der theoretischen Entwickelung dieses Processes werde ich ausführlicher zu zeigen versuchen, dass die Eigenschaft des Portland-Cementes mit Wasser zu erhärten, auf der Verschiedenheit der Affinitäten auf feurigem und auf nassem Wege beruhe.

Digitized by Google

A priori ist kein Grund vorhanden, welcher zu der Annahme drängte, dass dieses Wechselspiel der Verwandtschaften sich nur einmal geltend machen könne.

Als eine conditio sine qua non muss nur hervorgehoben werden, dass beim ersten Erhärten kein Substanzverlust stattgefunden habe, wie diess in durchgreifendster Weise der Fall ist, wenn kleinere Massen, wie sie gewöhnlich bei solchen Versuchen dienen, der Einwirkung des Wassers ausgesetzt sind; alsdann werden nicht nur die Alkalien, sondern auch Kalk, Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd angezogen.

Eine ausgedehnte Versuchsreihe hat mir gezeigt, dass Portland-Cement, welcher den Erhärtungsprocess vollständig durchgemacht hat, zum anderen Male genau ebenso energisch erhärten und dieselbe Festigkeit und Widerstandsfähigkeit erlangen kann, welche dem frischen Cemente zukamen.

Ich habe hierbei gefunden, dass es eines weit vorsichtigeren Brennens bedarf, um schon erhärteten Cement in den primitiven Zustand zurückzuführen, als zur ersten Darstellung nöthig ist. Von der Temperatur allein hängt es ab, in wie weit der schon ein Mal erhärtete Cement dem frischen gleichkommt.

Die Grenze, bis zu welcher der Cement erhitzt werden darf, wird hier weit leichter überschritten, liegt überhaupt bei einer niedrigeren Temperatur, und diess wird nicht befremden, wenn man erwägt, dass die Mischung in diesem Falle eine noch weit innigere ist; die Affinitäten auf feurigem Wege in Folge sich mit grösserer Leichtigkeit geltend machen können.

Feichtinger hat für die betreffenden Versuche nur sehr niedrige Temperaturen in Anwendung gebracht, solche etwa, welche zur Erzeugung von hydraulischem Kalk erforderlich sind, wie klar daraus hervorgeht:

dass der freie Kalk sein Wasser nun sofort aufnimmt, weil keine glasige Decke mehr ihn schützt;

dass die Härte nicht wieder dieselbe wird.

Ich habe den zum zweiten Male gebrannten Cement als ein ebenso dichtes, schuppig krystallinisches Pulver erhalten

Digitized by Google

können, als wir es am frischen Portland-Cement kennen und schätzen.

Heldt sagt in seiner Lehre vom Erhärtungsprocess des Wassermörtels (dies. Journ. 94):

„Der Erhärtungsprocess eines hydraulischen Mörtels besitzt überhaupt nicht die geringste Aehnlichkeit mit dem Erhärten des Gypses, nur das Endresultat: die erhärtete Substanz und ihre verkittenden Eigenschaften bieten eine Analogie dar. — Ein erhärteter Gyps verliert sein Wasser beim Erhitzen und kann durch neu hinzugefügtes Wasser wieder in den erhärteten Zustand durch Wasserverbindung übergehen und nur im Fall man eine zu grosse Hitze (Weissglühhitze) (!) anwendet, verliert derselbe seine erhärtende Eigenschaft und nimmt die Anhydritform, d. h. die weniger dichte Form (!) an, in welcher er nicht mehr mit Wasser zu erhärten fähig ist. — Wird dagegen ein Wassermörtel, welcher den Erhärtungsprocess vollständig durchgemacht hat oder das isolirte erhärtete $^2/_5$ basische Kalksilicat fein gepulvert geglüht, so erhärtet dasselbe nicht wieder mit Wasser, bindet aber ungefähr dieselbe Menge Wasser wieder. — Es kann keinen grösseren Unterschied in den Eigenschaften von Verbindungen geben, wie der eben angeführte; wozu noch die Verschiedenheit sich gesellt, dass der dichte geschmolzene Cement mit Wasser nicht mehr erhärtet; während der dichte Gyps gerade am leichtesten fest wird und die Eigenschaft zu erhärten verliert, wenn er die weniger dichte Anhydritform angenommen hat."

Das Erhärten des Gypses beruht lediglich auf der Wasserbindung, während für den Cement der Vorgang so einfach nicht ist; das Wasser hier wohl ein Ingredienz, aber nicht das einzige und auch nicht das wichtigste ist.

Uebrigens mag noch Folgendes hervorgehoben werden:

Gyps und Cement erhärten beide mit Wasser.

Gyps und Cement binden beide um so rascher das Wasser, bei einer je niedrigeren Temperatur (innerhalb der zulässigen Grenzen) sie zubereitet sind.

Gyps und Cement werden beide durch zu hohe Temperaturen unfähig, zu erhärten. Uebersteigt man beim Entwässern

Digitized by Google

des Gypses einen gewissen Hitzegrad, so *sintert er zusammen* und erhärtet nicht mehr.

Der Erhärtungsprocess kann nicht entwickelt werden, bevor wir uns nicht ein Bild von der Constitution des gebrannten Cementes entworfen haben.

Von Fuchs' Ansicht kann für diesen Fall abstrahirt werden, da derselbe, wie Winkler gewiss mit Recht behauptet, mit Portland-Cement nicht gearbeitet hat.

Pettenkofer sagt (Dingl. polyt. Journ. 113):

„Der thonige Bestandtheil eines hydraulischen Mörtels muss derartig zusammengesetzt sein, dass die in ihm enthaltene Kieselsäure nicht schon während des Brennens an den Kalk treten kann. Dieses wird aber nur dann leicht verhindert, wenn sie hinlänglich mit solchen basischen Körpern verbunden ist, zu welchen sie in höheren Temperaturen eine grössere Affinität hat als zum Kalk."

Als die vorzüglichsten Körper dieser Art nennt er die Alkalien, dann Thonerde und Eisenoxyd.

Pettenkofer denkt sich also das Aufschliessen so, dass der Kalk nur in Verbindung mit etwas Thonerde und Eisenoxyd trete, Kieselsäure und Kalk aber durchaus keine Verbindung eingehen.

Für Temperaturen wie sie zur Darstellung des Portland-Cementes erforderlich sind, muss eine so geringe Einwirkung des Kalkes für ganz unmöglich gehalten werden; es ist auch bekannt, wie energisch der Kalk Silicate schon bei Rothgluth zersetzt. Wenn auch der Kalk eine weit grössere Affinität zu Thonerde und Eisenoxyd bei beginnender Weissgluth hat, so haben wir doch nicht aus den Augen zu lassen, dass chemische Verbindungen nicht bloss nach Maassgabe der Verwandtschaften, sondern auch der in Wirkung tretenden Massen entstehen.

Wie überwiegend aber sind Kalk und Kieselsäure den anderen Bestandtheilen gegenüber vorhanden.

Welch' enorme Mengen von Kalk müssten bei der Pettenkofer'schen Annahme frei bleiben.

Andere Autoren nehmen denn auch an, dass der Kalk theilweise in Verbindung mit Kieselsäure treten dürfe; legen

Digitized by Google

aber Nachdruck darauf, dass der grösste Theil des Kalkes frei bleiben müsse; sie nehmen im gebrannten hydraulischen Mörtel freie Kieselsäure, saures Silicat und freien Kalk an und schreiben die Erhärtung alsdann der Bildung eines basischen Silicates auf nassem Wege zu.

Ganz anderer Ansicht ist Winkler. Dieser Chemiker sagt in seiner Arbeit über Portland-Cement (dies. Journ. 67, 444):

„Nach den Versuchen von Fuchs besteht der chemische Vorgang, welcher das Erhärten eines Roman-Cementes unter Wasser bewirkt, abgesehen von dem sich bildenden kohlensauren Kalke, wesentlich in dem Verbinden eines sauren Silicates oder freier Kieselsäure mit vorhandenem kaustischen Kalke zu CaO,SiO_2. Anders verhält sich diess beim Portland-Cement.

Der chemische Vorgang, welcher, hervorgerufen durch Wasser, das Erhärten eines Portland-Cementes bewirkt, besteht in dem Zerfallen eines Silicates, das 3—4 Aequivalente Basis auf 1 Aequivalent Säure enthält (SiO_3,Al_2O_3,Fe_2O_3), in freien kaustischem Kalk und solchen Verbindungen zwischen Kalk mit Kieselsäure, und Kalk mit Thonerde, die sich auf nassem Wege zwischen den genannten Körpern bilden können."

Dieser Theorie tritt Feichtinger auf das Bestimmteste entgegen (Dingl. polyt. Journ. 174); er nimmt auch für Portland-Cement die von Fuchs aufgestellte Theorie an und sucht dieselbe experimentell zu belegen.

Sicherlich ist Winkler im Recht, wenn er in einer kurz darauf gegebenen Replik (Dingl. polyt. Journ. 175) den Versuchen Feichtinger's mit durch Kohlensäure und kohlensaurem Ammoniak zersetztem Portland-Cement, nicht die geringste Beweiskraft zuerkennt. — Denn durch diese Behandlung hat Feichtinger den Portland-Cement in eine Puzzolane verwandelt, welche natürlich nicht für sich, wohl aber mit Kalk erhärtet.

Ebenso richtig sagt Winkler: „ein Umhülltsein des freien Kalkes von gesintertem Thon, wie seit Pettenkofer angenommen, und daraus resultirendes Verzögern der Lösung des Kalkes sei deshalb nicht anzunehmen, weil ein Nebenein-

Digitized by Google

anderexistiren von schmelzendem Thon und freiem Kalk ohne gegenseitige Verbindung der Erfahrung widerspreche."

Wie weit sollte auch diese Umhüllung gehen? Freier Kalk erhitzt sich mit Wasser.

Verfolgen wir eine Cementmischung während der verschiedenen Stadien der Erhitzung, so finden wir beim Anmachen mit Wasser von dem Momente an, wo der Kalk ätzend geworden, bis zu einem gewissen Aggregationsgrade Wärmeentwickelung.

Dieselbe nimmt mit der Intensität des Brennens gradatim ab; sie verschwindet endlich ganz.

Wir können alsdann den Cement zu dem feinsten Pulver zertheilen, er wird beim Anmachen durchaus keine Temperaturerhöhung bekunden; während doch wohl anzunehmen, dass bei nur einigermaassen beträchtlichem Kalkgehalte eine genügende Menge desselben blossgelegt werden müsste, um bei der sofort erfolgenden Wasseraufnahme eine messbare Wärme zu entwickeln.

Je höher der Kalkgehalt in der Mischung, desto mehr freier Kalk müsste im gebrannten Cement bleiben, desto stärker müsste in Folge auch die Wärmeentwickelung beim Anmachen hervortreten; für Portland-Cement findet aber gerade das Gegentheil statt.

Kalkreiche Mischungen können, wie schon gezeigt wurde, stärker erhitzt werden, ohne die zu dichte Structur anzunehmen; denn sie sind strengflüssiger. — Diese Thatsachen lassen sich aber mit Feichtinger's Annahme durchaus nicht vereinigen.

Die höhere Temperatur, welcher die kalkreicheren Mischungen ausgesetzt werden können, macht die auf feurigem Wege entstehenden Verbindungen vollkommener und innerhalb der erlaubten Grenzen auch fester. — Ein solcher Cement bindet und erhärtet deshalb auch weit langsamer; nimmt aber dafür einen höheren Grad von Härte und Widerstandsfähigkeit an.

Ich wählte aus einem Brande ein Stück Cement, welches zwar schon in Sinterung übergegangen, aber erst, wie aus Farbe, Härte und specifischem Gewicht hervorging, sehr

Digitized by Google

mässig aggregirt war, mithin entweder einer überhaupt schwächeren, oder nicht lange genug der Temperatur ausgesetzt gewesen war, welche die normalen, dichteren und dunkleren Parthien erzeugt hatte. Während diese, wie fein auch immer gepulvert, mit Wasser angemacht, die Temperatur nicht erhöhten, erwärmte sich das aus jenem Stück dargestellte Pulver beim Anmachen nicht unbedeutend.

Es wurden daraus zwei Pulver von verschiedener Feinheit dargestellt; ein Theil des Stückes wurde in ein Pulver verwandelt, welches ein Sieb von

0,08 Quadrat-Mm. Maschenweite; der andere Theil in ein Pulver, das ein Sieb von

0,0076 Quadrat-Mm. Maschenweite passirte.

Gleiche Mengen dieser Cementpulver (A 0,08, B 0,0076) wurden mit gleichen Mengen Wasser angemacht. — Einmal stieg die Temperatur

bei A um 6,2°; die Probe band in 7 Minuten ab,

„ B „ 11,5°; „ „ „ „ 3 „ „

Bei einem zweiten Versuche, wo verhältnissmässig mehr Wasser angewendet wurde, stieg die Temperatur

bei A um 5,0°; die Probe band in 10 Minuten ab,

„ B „ 9,0°; „ „ „ „ 4 „ „

Wenn diess nun auch kein directer Beweis dafür ist, dass die Erwärmung von noch vorhandenem freien Kalk herrühre, was ich aber annehme und wogegen nur eingeworfen werden kann, dass auch basisches Kalkaluminat mit Wasser sich erhitze, rasch verlaufende chemische Processe überhaupt oftmals von Wärmeentwickelung begleitet seien, so muss doch andererseits gewiss zugestanden werden, dass, wenn keine Wärme erzeugt wird, auch keine beachtenswerthe Menge freien Kalkes vorhanden sein könne.

Wie viel aber müsste nicht frei bleiben nach der Ansicht Derer, welche meinen, dass nur saures Silicat entstehen dürfe!

Die Beobachtungen Fremy's (Compt. rend. 60) machen es gleichfalls äusserst unwahrscheinlich, dass unverbundener Kalk im gebrannten Portland-Cement existire. Dieser Chemiker hat uns gezeigt, dass in hohen Temperaturen eine sehr

Digitized by Google

bedeutende Verwandschaft zwischen Thonerde und Kalk bestehe.

Wie schon oben erwähnt, gelang es ihm ein Gemisch von

90 Theilen Kalk und

10 „ Thonerde

vollkommen zu schmelzen. Diese Zahlen repräsentiren aber ein chemisches Verhältniss von nahezu

Al_2O_3,16CaO.

„Diese sehr basischen Kalkaluminate, heisst es bei Fremy, welche mit Wasser wie lebendiger Kalk gedeihen, können keine Rolle bei der Erhärtung hydraulischer Cemente spielen.

Anders ist es mit den weniger basischen Kalkaluminaten:

Al_2O_3,CaO — Al_2O_3,2CaO — Al_2O_3,3CaO.

Wenn diese in ein feines Pulver verwandelt und mit einer geringen Menge Wasser angerührt werden, so binden sie fast augenblicklich und erzeugen Hydrate, welche unter Wasser eine beträchtliche Härte erlangen."

Leider hat er uns nicht gesagt, denn ich glaube das „Anders" nicht darauf ausdehnen zu dürfen, ob diese geschmolzenen Verbindungen sich beim Anmachen erwärmten oder nicht. Das „fast augenblickliche" Binden liesse eine Temperaturerhöhung erwarten.

Die Angabe Heldt's, dass im gewöhnlichen Kohlenfeuer geglühte Mischungen von Kalk und Thonerde bis zu Al_2O_3,4CaO, mit Wasser sich nicht im Mindesten erhitzten, steht im Widerspruch mit Winkler's und meinen Beobachtungen. — Ich erkläre dieselbe dadurch, dass Heldt die sehr lockeren, staubig pulverigen und äusserst hygroskopischen Massen nicht sofort mit Wasser anmachte, sondern genügend lange an der Luft liegen liess, um den ätzenden Kalk sich in Hydrat verwandeln zu lassen.

Mir hatten nicht so hohe Temperaturen als Fremy zu Gebote gestanden; ich hatte nur Hitzegrade in Anwendung bringen können, welche den Verhältnissen der Cement-Darstellung nahezu entsprachen; ich erhielt nur mässig gesinterte, lose Massen, welche aber unter Wasser ganz vorzüglich erhärteten, von Kohlensäure aber energisch zersetzt wurden: Ich bedauere, dass ich bis jetzt experimentell nicht nachweisen

Digitized by Google

konnte, ob, und bis zu welchen Mischungsverhältnissen, starke Sinterung oder Schmelzung die Wärmeentwickelung aufheben könne und ob vielleicht auch der Einwirkung der Kohlensäure durch grössere Dichtigkeit eine Schranke gesetzt werde.

Es kann nach Alledem kein Zweifel sein, dass sich beim Brennen des Portland-Cementes im Wesentlichen:

Kalkaluminat (Eisenoxyd-Kalk) und
Kalksilicat bilden.

Im gebrannten Portland-Cement kommen etwa:

80 Aequivalente SiO_2 auf
210—230 „ CaO und
15— 25 „ $Al_2O_3(Fe_2O_3)$.

Zwei wesentlich verschiedene Theorien können aufgestellt werden; nach der einen darf sich nur saures Kalksilicat bilden; nach der anderen aber soll ein basisches Silicat erzeugt werden.

Für jene werde ich nach den erweiterten Gesichtspunkten den Vorgang bei der Erhärtung darzulegen suchen; während diese von Winkler, Heldt und Fremy auseinander gesetzt worden ist und von mir nur noch beleuchtet werden soll.

Wenn sich im Feuer höchstens CaO,SiO_2 bilden darf, wofür Versuche mit Kieselsäure und Kalk sprechen, so bleiben für 1 Aequivalent Sesquioxyde 5 und mehr Aequivalente Kalk; es müssen sich von dem vorhandenen Kalk etwa ein Drittel mit Kieselsäure, zwei Drittel mit Thonerde und Eisenoxyd verbinden. Obschon erwiesenermaassen die Verwandschaft der Thonerde und des Eisenoxydes zum Kalk in hohen Temperaturen eine sehr bedeutende ist, so muss man doch zugestehen, dass die Bildung von CaO,SiO_2 neben 5—10CaO,Al_2O_3 sehr wenig wahrscheinlich ist; so vorzüglich plausibel der Erhärtungsprocess bei dieser Annahme sich sonst auch darstellen lässt.

Beide Verbindungen, das Aluminat (R_2O_3) und das Silicat sintern; mit der Temperatur wird die Affinität der Kieselsäure zum Kalke grösser, es wird immer kalkreicheres Silicat gebildet; in gleichem Maasse wird die Structur dichter und dichter.

Digitized by Google

Sobald zu basisches Silicat entsteht, hört die Erhärtungsfähigkeit auf.

Diese in hoher Temperatur erzeugten Verbindungen müssen nun durch das Wasser zerlegt werden können, es müssen sich Hydrate bilden können; denn nur unter dieser Bedingung ist Erhärtung möglich.

Daraus folgt, dass die im Feuer sich geltendmachenden Affinitäten mit der Temperatur in solchem Grade an Intensität verlieren, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur von der nur schwachen Kraft des Wassers überwunden werden.

Wie locker die Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur sind, dafür scheint das spontane Zerfallen einen Beweis zu liefern.

Dieses Phänomen ist allen Cementfabrikanten sehr wohl bekannt; es tritt, wie oben gezeigt, besonders bei zu thonreichen Mischungen ein.

Es wurde ausserdem schon von Sefström (Journ. f. techn. u. ökon. Chem. 10) beim Erkalten einer geschmolzenen Verbindung von

58,77 p.C. Kalk und
41,10 „ Kieselsäure

beobachtet; es tritt ferner auf bei gewissen Schlacken ein.

Ich führe hier beispielsweise zwei von Rammelsberg analysirte Hohofenschlacken von Mägdesprung an:

	A.	B.
Kieselsäure . .	36,22 p.C.	36,12 p.C.
Thonerde . . .	8,14 „	6,15 „
Eisenoxydul . .	2,14 „	1,60 „
Manganoxydul .	23,52 „	— „
Kalk	28,01 „	28,22 „
Magnesia . . .	1,91 „	26,49 „
Kali	— „	0,92 „

Ich glaubte zunächst das Zerfallen der raschen Abkühlung zuschreiben zu müssen, wodurch, wie beim Glase, ein bedeutender Spannungszustand der Moleküle eintrete; directe Versuche zeigten aber, wie pag. 277 angegeben, dass die Ursache nicht physikalischen, sondern chemischen Verhältnissen beizumessen sei, wie auch daraus hervorgeht, dass das Zer-

Digitized by Google

fallen durch Zusatz geringer Mengen Basen, als Kalk und Alkalien, aufgehoben wird.

Dass die Structur obiger Schlacken nicht amorph, sondern krystallinisch, scheint ebenfalls sehr beachtenswerth.

Schon an und für sich ist also im erkalteten gebrannten Cement ein chemischer Spannungszustand vorhanden und es tritt beim Anmachen mit Wasser eine Umlagerung der im Feuer erzeugten Verbindungen ein, unter dem Einfluss seiner Verwandtschaft zu allen Componenten, insonderheit dem Kalke, in erster und dem disponirenden Einfluss der sich bildenden sehr beständigen erhärtenden Verbindungen in zweiter Reihe.

Die sehr basische Verbindung der Sesquioxyde wird zerlegt, Kalk wird frei und wird davon von dem Silicat so lange aufgenommen, bis an und für sich erhärtendes und stabiles Kalksilicat und Kalkaluminat sich gebildet haben. — Nach Maassgabe der durch Structurverhältnisse bedingten, mehr oder minder schnell erfolgenden Hydratbildung und Kalklösung wird der ganze Process mehr oder weniger rasch verlaufen.

Da Kalk reichlich vorhanden, so kann angenommen werden, dass ein möglichst kalkhaltiges Aluminat auf nassem Wege sich bilde; wahrscheinlich $R_2O_3,3CaO + 3HO$.

Zunächst wird also der aus dem basischen Aluminat ausgeschiedene Kalk vom Silicat gebunden; erst wenn dieses sich mehr und mehr vollständig in $5CaO,3SiO_2,5HO$ verwandelt hat, bleibt Kalkhydrat frei, es ist diess der Grund, warum sich das Wasser zunächst vom Silicat und Aluminat und erst später vom Kalk gebunden zeigt, während Feichtinger diese Erscheinung als einen directen Beweis für die Existenz freien, aber von geschmolzenem Silicat umhüllten Kalkes annimmt.

Diese soeben entwickelte Theorie stimmt in allen Theilen mit den gemachten Erfahrungen überein; sie hat nur das Bedenkliche, dass sie die Annahme eines äusserst basischen Aluminates neben saurem Silicat erheischt.

Die Winkler'sche Ansicht steht aber ebenfalls mit unseren Erfahrungen im Einklange, sie macht den Erhär-

Digitized by Google

tungsprocess ebenso plausibel und hat durchaus keine gewagten Hypothesen zur Grundlage.

Der chemische Spannungszustand ist nach Analogie mit dem von Sefström dargestellten Kalksilicat und der von Rammelsberg analysirten Schlacken für ein im Feuer gebildetes basisches Silicat noch weit wahrscheinlicher als für saures Silicat; die Zersetzung durch Wasser ist nach allen unseren Erfahrungen bei basischem Silicat eher zu erwarten, als bei saurem, und es ist viel glaubwürdiger, ja naturgemäss, dass sich im Feuer $3CaO,SiO_2$ neben $3CaO,Al_2O_3$ erzeuge, als CaO,SiO_2 neben $5—10CaO,Al_2O_3$.

Feichtinger sagt zwar (Dingl. polyt. Journ. 176) „Nach Winkler's Ansicht besteht der Erhärtungsprocess des Portland-Cementes darin, dass aus den basischen Silicaten, welche im Portland-Cement sein sollen, durch die Einwirkung des Wassers Kalk austritt, sich dann zwischen die Pulvertheilchen legt und so die Verkittung derselben verursacht; die Kalkmoleküle, die aus den basischen Silicaten abgeschieden werden, sind es demnach, die nur vorübergehend beweglich werden müssen. Denkt man sich nun die Portland-Cemente wirklich als basische Kalksilicate, welche durch Einwirkung von Wasser in der Weise zerlegt werden, dass Kalk aus der Verbindung austritt, so ist diess nur dadurch möglich, dass der ausgeschiedene Kalk vom Wasser gelöst wird; (?) es sind daher einige Zeit nach dem Anmachen eines Portland-Cementes zu Mörtel die Pulvertheilchen anstatt von reinem Wasser von Kalkwasser umgeben; letzteres wenn einmal vollkommen gesättigt, kann dann weiter keine auflösende Wirkung auf den in den basischen Silicaten enthaltenen Kalk äussern. Eine weitere Zersetzung, das heisst Abscheidung von Kalk aus den basischen Silicaten, kann nur dann wieder eintreten, wenn wir das Kalkwasser durch reines Wasser ersetzen oder wenn wir aus dem Kalkwasser den Kalk abscheiden. Das Kalkwasser giebt aber seinen Kalk nur ab, wenn ihm derselbe durch andere Körper entzogen wird, wie z. B. durch Kohlensäure, kieselsaure Salze, wenn diese mit dem Kalkwasser in Berührung gebracht werden. Diess ist aber hier nicht der Fall. Es ist daher niemals

Digitized by Google

denkbar, dass der Kalk, welcher von dem Wasser aus den basischen Silicaten aufgenommen wird, sich gleich wieder aus der Lösung abscheidet, sich zwischen die einzelnen Pulvertheilchen legt und diese verkittet, worauf dann das Wasser wieder neuen Kalk lösen könnte, welcher sich wieder ausscheidet und so fort, so lange eben ein Austreten von Kalk aus den basischen Silicaten nothwendig und möglich ist. — Eine solche Rolle der Abscheidung des unter Mitwirkung des Wassers ausgetretenen Kalkes könnte man etwa der Kohlensäure der Luft zuschreiben. Da aber Portland-Cement nur einmal mit Wasser angemacht, bei Luftabschluss ebenso hart wird, wie bei Luftzutritt, so fällt die Hypothese Winkler's schon hierdurch."

Kann denn aber diese Argumentation Feichtinger's die Kritik bestehen?

Weil also das Wasser alsbald mit Kalk gesättigt ist, darum solle keine weitere Einwirkung desselben stattfinden; als wenn der chemischen Verwandtschaftskraft des Kalksilicates, — Aluminates und Kalkes zum Wasser die Lösungsfähigkeit für Kalk entgegengesetzt werden könnte!

Eine Abscheidung des Kalkes aus seiner Lösung sei nicht denkbar, es sei denn, dass er derselben durch kieselsaure Salze oder Kohlensäure entzogen würde.

Wie denn aber, wenn der Kalklösung das Wasser entzogen wird?

Das Wasser zerlegt in dem Maasse, als die Structurverhältnisse der gesinterten Masse es gestatten, das basische Kalksilicat, es bildet sich $5CaO,3SiO_2 + 5HO$ und CaO,HO. Nun soll sogar das Aluminat nicht einmal mehr Kalk aufnehmen können, sondern einfach mit Wasser in eine erhärtende Verbindung übergehen, so wird doch eine fortlaufende Zerlegung von basischem Silicat und Abscheidung von Kalkhydrat stattfinden.

Immer umgiebt eine gesättigte Kalklösung die noch unzersetzten Theile von dem im Feuer entstandenen Silicat; unter dem prädisponirenden Einflusse der entstehenden stabilen Hydrate geht die Zerlegung durch Wasser vor sich.

Durch die chemische Bindung desselben wird der Kalk-

Digitized by Google

lösung das Lösungsmittel entzogen und in gleichem Maasse muss fortlaufend eine Ausscheidung von Kalkhydrat stattfinden.

Dieser Process dauert so lange als noch unzersetztes Silicat und Wasser vorhanden sind.

Es steht mit dieser Erhärtungstheorie ebenfalls ganz im Einklang, dass das Wasser sich zunächst vom Silicat und Aluminat gebunden zeigt, zumal das Aluminat sich noch mit mehr Kalk verbinden kann; denn die Menge des frei werdenden Kalkhydrats wächst bis zum Ende des Processes.

Heldt sagt a. o. a. O., der aus Thon gebrannte Mörtel enthält Thonerde-Kalk, Eisenoxyd-Kalk und Kieselsäure mit überschüssigem Kalk zusammengesintert (5—6 Aeq. in der Regel) (!) als Hauptbestandtheil. — Der beste Portland-Cement enthalte gebrannt nur 15—16 p.C. löslicher Kieselsäure. — Diese Angaben müssen als unrichtige bezeichnet werden.

So wenig Kieselsäure als Heldt angiebt, ist nimmermehr in guten Portland-Cementen enthalten. Die S. 260 gegebene Zusammenstellung zeigt einen Gehalt von 22—26 p.C. löslicher Kieselsäure im gebrannten Cement und wird auch der kalkhaltigste, der unter 2 verzeichnete herausgegriffen, so giebt dieser, wenn aller Kalk auf die Kieselsäure allein berechnet wird, ein atomistisches Verhältniss von noch nicht ganz $10SiO_3$,44CaO.

Offenbar hat Heldt falsch analysirt und meist bedeutend weniger lösliche Kieselsäure gefunden, als in Wirklichkeit vorhanden war; wie diess jedesmal geschieht, wenn die, Behufs genauer Wägung stark geglühte Kieselsäure nicht sehr anhaltend mit kohlensaurem Natron behandelt wird. — Im Verlauf seiner Arbeit lesen wir denn auch den Gehalt zweier noch besseren Portland-Cemente an löslicher Kieselsäure zu 19,48 p.C. und 20,86 p.C. angegeben.

Heldt weicht sonst in seiner Theorie von Winkler nicht sehr ab, er nimmt aber im gebrannten Cement neben basischen Silicaten noch freien Kalk an. Wir wissen, dass er im Unrecht ist, wenn er Thonerde und Eisenoxyd nur als Hydrate in der erhärteten Masse vertheilt sein und nicht das

Digitized by Google

Mindeste zur Erhärtung beitragen lässt. — Freies Eisenoxydhydrat ist gelbbraun; erst wo Zersetzung durch Kohlensäure z. B. stattgefunden hat, wird diese Farbe bemerkbar.

Fremy, welcher in seiner 1865 veröffentlichten Arbeit längst bewährte Versuche von Fuchs in Abrede stellt und dem kieselsauren Kalk an und für sich durchaus keine Erhärtungsfähigkeit zukommen lässt, sagt:

„Die Erhärtung eines Cementes ist das Resultat zweier verschiedener chemischer Processe:

1) der Wasseraufnahme der Kalkaluminate;

2) der Reaction des Kalkhydrats auf das Kalksilicat und Thonerdekalksilicat, welche in allen Cementen vorhanden sind und in diesem Falle wie Puzzolane wirken.

Die Calcination eines thonigen Kalksteins giebt nur dann einen guten Cement, wenn die Verhältnisse von Thon und Kalk solche sind, dass sich erstens eins der Aluminate

$$Al_2O_3,CaO — Al_2O_3,2CaO — Al_2O_3,3CaO$$

zweitens ein sehr basisches einfaches oder zusammengesetztes Silicat, welches mit Säuren gelatinirt

$$3SiO_2,4CaO — SiO_2,2CaO$$

und drittens freier Kalk bilden kann, welcher auf die genannten puzzolanischen Silicate wirken kann."

Dieser Chemiker nimmt also gleichfalls im gebrannten Cement noch freien Kalk an; er lässt die Menge desselben nach dem Anmachen mit Wasser durch Zersetzung von basischem Aluminat möglicherweise noch wachsen und diesen freien Kalk dann auf nassem Wege auf die basischen Silicate, wie auf Puzzolanen wirken. — Nun sind aber diese im Feuer gebildeten Silicate mit Puzzolane durchaus nicht zu vergleichen, denn diese sind theilweise zersetzte Silicate, welche freie Kieselsäure neben kieselsaurem Kalk und kieselsaurer Thonerde enthalten, und alsdann widerspricht es aller Erfahrung, dass im Feuer gebildete Kalksilicate von solcher Basicität, wie sie Fremy annimmt, mit Kalkhydrat erhärten.

Bei dem Erhärtungsprocess wirken die kieselsauren Alkalien mit. Wo ihre Lösung mit Kalkhydrat zusammentrifft,

Digitized by Google

da bildet sich erhärtender kieselsaurer Kalk, wo sie mit der Kohlensäure in Berührung kommt, da wird Kieselsäure ausgeschieden und tritt die weiter oben besprochene Verkittung ein.

Es betheiligt sich bei der äusserlich stattfindenden Verkittung der durch die Kohlensäure gebildete kohlensaure Kalk und es spielt das Kalkhydrat, sofern dasselbe durch Verminderung seines Lösungsmittels ausgeschieden wird, eine nicht unbedeutende Rolle, denn es kommen dem solcher Art abgeschiedenen Kalkhydrate verkittende Eigenschaft und Festigkeit in hohem Grade zu.

Der zersetzenden Einwirkung der Kohlensäure und des Wassers setzt die Kohlensäure selbst, wie gezeigt worden, eine Schranke.

Man versuchte früher mit Anwendung von Lösungsmitteln das Kalksilicat, welches das Wesen der Erhärtung ausmachen sollte, zu isoliren und auf diesem Wege einen Einblick in die Constitution des erhärteten Cementes zu erlangen.

Die Beobachtung aber, dass Wasser selbst den erhärteten Cement völlig zersetzen könne, hat die Erfolglosigkeit dieser Methode erwiesen.

Es haben dann einige im erhärteten Cement dieses Silicat in Krystallen vorzufinden gemeint, man kann aber gerechte Zweifel daran haben. Ich habe bisher nur Krystalle von Kalkhydrat im erhärteten Cement zu finden vermocht, will aber nicht behaupten, dass Kalksilicatkrystalle beim Erhärtungsprocesse unmöglich sich bilden können; hat doch Bunsen, wenn schon unter ganz anderen Umständen, auf künstlichem Wege Krystalle von CaO,SiO_2,HO erzeugen können und hat doch Daubrée (Bullet. géol. Franc. 16) in den heissen Bädern von Plombières verschiedene kleine Krystalle von Chabasit, Phillipsit, Ichthyophthalm und fasrige Warzen von der Zusammensetzung $CaO,SiO_2,2HO$, von ihm Plombièrit genannt, vorgefunden, welche sich in dem alten römischen Mauerwerk abgesetzt hatten.

Der erhärtete Portland-Cement enthält also im Wesentlichen:

Digitized by Google

1) Basisches, stark erhärtendes Kalksilicat, für welches ich mit Heldt die Zusammensetzung $5CaO,3SiO_2 + 5HO$ annahme.

2) Stark erhärtendes Kalkaluminat (Eisenoxyd-Kalk) von der Formel $3CaO,Al_2O_3(Fe_2O_3) + 3HO$ und

3) Kalkhydrat, $CaO + HO$.

Wir sahen, dass im gebrannten Portland-Cement auf

80 Aequivalente SiO_2
210—230 „ CaO und
15—25 „ Al_2O_3 (Fe_2O_3)

kamen; davon sind erforderlich für das Silicat

130—140 Aequivalente Kalk;

für das Aluminat

45—75 Aequivalente Kalk;

man sieht also, dass noch etwas Kalk frei bleibt.

Man sieht ferner, dass die Menge des gebundenen Wassers in genauem Zusammenhange mit dem Kalkgehalte steht, dass auf je 1 Aeq. Kalk 1 Aeq. Wasser kommt. Nehmen wir z. B. im gebrannten Cement 60 p.C. Kalk in runder Summe an, so werden diese demnach 19 Theile Wasser oder in Procenten der erhärteten Verbindung etwa 16 p.C. binden.

Nach Maassgabe der Bildung von kohlensaurem Kalk wird die Menge dieses Constitutionswassers vermindert.

Zum Schluss mag die für die wesentlichen Factoren des erhärteten Portland-Cementes berechnete Formel angeführt sein.

Ich habe zu diesem Zwecke den, aus der S. 260 gegebenen Zusammenstellung sich berechnenden imaginären Durchschnittscement gewählt, welcher

59,52 Theile Kalk,
23,96 „ Kieselsäure,
7,30 „ Thonerde und
3,31 „ Eisenoxyd

enthält und welcher im erhärteten Zustande den Ausdruck:

$$246(3CaO,R_2O_3 + 3HO) + 661(5CaO,3SiO_2 + 5HO) + 93(CaO + HO)$$

giebt.

Digitized by Google

Es gab bei der Bearbeitung dieses Themas für mich bei Weitem mehr zu constatiren, als Neues zu eruiren; ich hoffe aber, dass es mir gelungen sein wird, klar und bestimmt den Weg vorzuzeichnen, welcher zur Darstellung von tadellosem Cement führt und stütze mich dabei besonders auf meine mehrjährige Praxis.

XXXVII.

Ueber das Coriamyrtin.

Im südlichen Frankreich, in Spanien und in Italien kommt eine sehr giftige Pflanze, *Coriaria myrtifolia*, vor welche nach Untersuchungen von J. Riban (Compt. rend. t. 63, p. 476 u. 680) diese giftigen Eigenschaften einem krystallisirbaren Stoff verdankt, den er *Coriamyrtin* nennt.

Zur Darstellung des Coriamyrtin kann man den Saft der Früchte oder die Blätter der Pflanze benutzen, am besten ist es aber die jungen 40—60 Cm. hohen Schösslinge zu sammeln. Der Vf. hat um Montpellier im Monat Mai 1200 Kilo frischer Pflanzen gesammelt und daraus im Ganzen 87 Grm. reines Coriamyrtin erhalten. Aus älteren Pflanzen, z. B. im October erhält man viel weniger. Der ausgepresste Saft der Pflanze wurde mit basisch essigsaurem Blei versetzt, der Niederschlag abfiltrirt und das überschüssige Blei aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff entfernt. Alsdann wurde die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft und nun mehrmals mit Aether behandelt. Im letzteren löst sich das Coriamyrtin und bleibt nach dem Verdunsten desselben zurück. Die noch etwas braungefärbten Krystalle werden nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol weiss und sind nun vollkommen rein.

Das Coriamyrtin besitzt eine sehr charakteristische Reaction, durch welche man sehr geringe Spuren desselben noch entdecken kann. Behandelt man nämlich Coriamyrtin mit rauchender Jodwasserstoffsäure, so beginnt schon in der Kälte eine Reduction, die bei 100° sehr rapid wird. Es scheidet sich viel Jod ab und gleichzeitig schlägt sich ein weicher

Digitized by Google

schwarzer Körper nieder. Man decantirt die freies Jod und überschüssige Jodwasserstoffsäure enthaltende Flüssigkeit, wäscht das schwarze Product mit kaltem Wasser und löst es dann in absolutem Alkohol. Setzt man dann zu dieser Lösung ein Paar Tropfen einer concentrirten wässerigen Natronlösung, so erhält man eine schöne purpurrothe Färbung, die an Fuchsin erinnert. Die Farbe ist beständig, wird aber durch Wasser zerstört.

Die sehr empfindliche Reaction lässt sich mit weniger als 1 Mgrm. Substanz ausführen. Man erhitzt in diesem Falle die Substanz in einem kleinen Schälchen im Wasserbad mit einigen Tropfen rauchender Jodwasserstoffsäure, wodurch die Reaction vollendet und die überschüssige Säure entfernt wird, setzt dann etwas Alkohol und nun ein Paar Tropfen Aetznatronlauge zu, wodurch die charakteristische Färbung eintritt.

Das Coriamyrtin ist eine weisse, bitter schmeckende und sehr giftige Substanz, die in schiefen rhombischen Prismen krystallisirt. Es ist wasserfrei, schmilzt bei 220° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und bräunt sich bei stärkerem Erhitzen. Es ist wenig löslich in Wasser, sehr leicht löslich aber in kochendem Alkohol oder in Aether. 100 Th. Wasser lösen 1,44 Th. Coriamyrtin bei 22°. 100 Th. Alkohol von 22° lösen nur 2,0 Th. Die alkoholische Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts. Die Grösse der Ablenkung konnte aber wegen der geringen Löslichkeit der Substanz in kaltem Alkohol nicht mit Genauigkeit bestimmt werden. Für eine Lösung die 1,5 Grm. Substanz in 100 C.C. enthielt, fand der Vf. bei 500 Mm. Röhrenlänge 1,84°, daraus ergiebt sich für $(\alpha)_j = 24{,}5°$ nach rechts.

Das Coriamyrtin ist eine neutrale Substanz, welche Säuren nicht sättigt und durch Platinchlorid oder Phosphormolybdänsäure nicht gefällt wird. Es ist stickstofffrei und Synaptase wirkt auf dasselbe nicht ein. Bei der Analyse fand der Vf. folgende Zahlen:

	Ber.	Gef.		
		1.	2.	3.
C =	64,7	63,9	64,1	64,2
H =	6,5	6,5	6,6	6,6
O =	—	—	—	—

Digitized by Google

Dieselben entsprechen am besten der Formel $C_{29}H_{36}O_{10}$. Der Vf. ist aber aus anderen Gründen geneigt $C_{30}H_{36}O_{10}$ als die richtige Formel anzunehmen.

Durch Einwirkung von Brom auf Coriamyrtin entsteht die Verbindung $C_{30}H_{34}Br_2O_{10}$, dieselbe ist wasserfrei, wenig löslich in kaltem Wasser, sehr löslich in kochendem Alkohol und schmeckt ausserordentlich bitter. Man setzt zu ihrer Darstellung dem in kaltem Alkohol vertheilten Coriamyrtin so lange Brom tropfenweise zu, bis die Masse bleibend eine gelbe Farbe annimmt, wäscht den Brei auf einem Filter mit kaltem Wasser und löst ihn dann in kochendem Alkohol. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber.	Gef.	
C =	50,4	50,3	50,3
H =	4,8	5,0	4,8
Br =	22,4	22,4	22,3
O =	—	—	—

Leitet man in das in Alkohol vertheilte Coriamyrtin einen Strom von Chlor, so entsteht ein Gemisch mehrerer chlorirter Verbindungen, welche durch Krystallisation nicht getrennt werden konnten.

Die meisten Basen greifen das Coriamyrtin in Gegenwart von Wasser an. Mit Kali oder Natron erhält man aber nur braune Producte; weniger energische Basen aber, wie Baryt oder Kalk bilden aus dem Coriamyrtin unter Aufnahme von 5 Mol. Wasser eine Säure, welche sich mit den genannten Basen verbindet. Man erhitzt zur Darstellung dieser Verbindungen am besten das Coriamyrtin mit Wasser und überschüssigem Baryt- oder Kalkhydrat auf 100° in einem mit Wasserstoff gefüllten verschlossenen Gefäss, entfernt nach 2 Stunden wo die Reaction beendigt ist, durch Kohlensäure die überschüssige Base, erhitzt zur Vertreibung der Kohlensäure abermals, filtrirt und verdampft im Wasserbade. Es bleibt dann eine röthlichgelbe, leicht zerreibliche Masse zurück, aus der durch Waschen mit Aether das nicht angegriffene Coriamyrtin entfernt wird. Der Vf. hat zwei Verbindungen analysirt, die nach folgender Gleichung entstehen:

$$C_{30}H_{36}O_{10} + \overset{II}{Ba}O + 5H_2O = C_{30}H_{46}\overset{II}{Ba}O_{16}.$$

Digitized by Google

	Ber.	Gef.					Ber.	Gef.	
C =	45,1	44,6	45,1	—	—	C =	51,3	50,4	50,5
H =	5,7	5,8	5,8	—	—	H =	6,5	6,6	6,6
Ba =	17,1	16,6	16,6	17,4	17,1	Ca =	5,7	6,0	5,8

Diese Verbindungen sind hykroskopisch, sehr löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser und schmecken nicht bitter wie das Coriamyrtin. Durch Schwefelsäure oder Oxalsäure kann daraus die freie Säure abgeschieden und durch Verdampfen der Lösung als amorphe Masse erhalten werden. Ihre wässerige Lösung zersetzt die Carbonate von Baryt oder Kalk sehr leicht und giebt wieder die ursprünglichen Salze.

Auch Bleioxyd liefert beim Erhitzen mit Coriamyrtin in verschlossenen Gefässen bei Gegenwart von Wasser eine dem beschriebenen Salze ähnliche Verbindung; es ist aber längeres Erhitzen (50 Stunden) nothwendig.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Coriamyrtin unter Schwärzung auf. Rauchende Salpetersäure giebt ein nitrirtes Product, wenn man in einem abgekühlten Gefässe die Säure tropfenweise mit dem Coriamyrtin zusammenbringt und die flüssige Masse dann in eine grosse Quantität Wasser giesst. Es fällt ein weisser Niederschlag, welcher mit kaltem Wasser gewaschen, dann getrocknet ein amorphes Pulver bildet, das beim Erhitzen rasch abbrennt, wegen zu geringer Ausbeute ($^1/_{10}$ vom angewendeten Coriamyrtin) aber nicht analysirt werden konnte. Trockenes Chlorwasserstoffgas greift das Coriamyrtin selbst bei 100° nicht an. Wässerige Salzsäure giebt aber damit wenigstens 3 neue Producte. Behandelt man nämlich Coriamyrtin bei 100° mit Wasser, das 2—3 p.C. Salzsäure enthält, so trübt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit unter Abscheidung gelber Flocken. Nach 5—6 Stunden ist die Reaction beendigt und man erhält 1) eine gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Substanz; 2) eine darüber stehende Flüssigkeit, welche alkalische Kupferlösung reducirt (wie es scheint enthält sie aber keine Glykose) und in welcher wenigstens 2 Körper gelöst sind, die in Wasser und Alkohol löslich sind, von denen sich aber der eine in

Digitized by Google

Aether nicht löst. Diese Verbindungen sind amorph und harzartig und konnten nicht völlig getrennt werden.

Wasserfreie Essigsäure verbindet sich direct ohne Elimination von Wasser mit dem Coriamyrtin, wenn man beide Stoffe ungefähr 1 Stunde lang im verschlossenen Gefäss bis 140° erhitzt. Man giesst die Masse in Wasser, wäscht das erhaltene Pulver bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit kaltem Wasser und löst dann in Alkohol.

Das Product verliert durch Trocknen im Vacuo bei 100° eine kleine Menge hartnäckig anhängendes Wasser und bildet alsdann eine fast farblose zerbrechliche Masse, welche sehr bitter schmeckt, unter 100° schmilzt, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol ist. Ihre Zusammensetzung ist $= C_{42}H_{54}O_{19}$ und die Entstehung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_{30}H_{36}O_{10} + 3\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = C_{42}H_{54}O_{19} =$$
$$C_{30}H_{30}(C_2H_3O)_6O_{10},3H_2O.$$

	Ber.	Gef.	
C	58,5	58,5	58,4
H	6,3	6,2	6,4
O	—	—	—
Wasserfreie Essigsäure	35,5	34,3	—

Die krystallisirbare Essigsäure liefert mit Coriamyrtin eine ähnliche Verbindung.

XXXVIII.

Ueber die übersättigten Lösungen

sind von Lecoq de Boisbaudran (Compt. rend. t. 63, p. 95) Versuche gemacht worden, aus welchen sich folgende Schlüsse ergeben *).

1) Es giebt mehrere Methoden übersättigte Lösungen darzustellen. a) Durch Erkalten einer in der Wärme bereiteten Lösung; b) durch Mischen in verschlossenen Gefässen

*) Vergl. die Arbeiten von Violette und Gernez in dies. Journ. 96, 60.

Digitized by Google

der Körper, aus welchen die Substanz besteht, von welcher man eine gesättigte Lösung darstellen will; c) durch Verdunsten in der Kälte einer kalt bereiteten gewöhnlichen Lösung.

Die erste Methode ist die bisher gewöhnlich angewendete, während b und c vom Vf. zuerst mit Erfolg bei mehreren Substanzen in Anwendung gebracht wurde.

2) Die Uebersättigung findet nur zwischen bestimmten Gränzen statt und die Lösungen krystallisiren daher immer bei einer genügenden Temperaturerniedrigung.

3) Je übersättigter eine Lösung ist, desto weniger Erkaltung bedarf sie, um zu krystallisiren.

4) Ueber der Temperatur des freiwilligen Krystallisirens hört die Uebersättigung nur bei unmittelbarer Berührung mit den schon gebildeten Krystallen auf.

5) Die Uebersättigung eines Salzes hört auf durch Berührung mit einer isomorphen Verbindung im krystallisirten Zustand, vorausgesetzt jedoch, dass die Lösung sich in einem gewissen Zustand der Concentration befindet, der verschieden ist bei verschiedenen isomorphen Verbindungen.

6) Die Uebersättigung ist keine specielle Eigenschaft der wasserhaltigen Salze, sondern ist allgemein; kann auch sehr leicht mit wasserfreien Salzen erhalten werden.

7) Die übersättigten Lösungen des Salpeters setzen freiwillig bei einer gewissen Temperatur rhomboëdrische Krystalle ab, welche sich gegenüber den gewöhnlichen prismatischen verhalten wie die Krystalle des schwefelsauren Natrons mit 7HO zu denen mit 10HO. Die rhomboëdrischen Salpeterkrystalle werden, wenn sie sich noch in der übersättigten Lösung befinden, bei Berührung mit gewöhnlichem Salpeter augenblicklich undurchsichtig und bedecken sich mit Nadeln. Beide Salpeterkrystalle unterscheiden sich nicht durch die Zusammensetzung von einander, sondern es sind zwei dimorphe Zustände desselben Salzes.

Durch Anwendung der zweiten Methode für Darstellung übersättigter Lösungen kam der Vf. zu folgenden Resultaten.

8) Die Fällung des schwefelsauren Kalks aus einer Mischung eines löslichen Kalksalzes und eines schwefel-

Digitized by Google

sauren Alkalis wird in verschlossenen und reinen Gefässen bedeutend verzögert und es ist nicht zweifelhaft, dass bei vollständiger Abwesenheit des Staubes, wie er den Instrumenten anhängt und durch die Luft zugeführt wird, die Fällung auf unbestimmte Zeit verhindert werden kann.

9) Als eine Lösung von Aetznatron und eine solche von Schwefelsäure kalt langsam in einer gut gewaschenen und verschlossenen Röhre gemischt wurden, schieden sich keine Krystalle ab; wenn man sie aber an der Luft mischte, so entstanden sehr rasch die Krystalle mit 10HO.

10) Ebenso verhielt sich die Mischung der Lösungen von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Thonerde.

Als Beispiel für die dritte Methode zur Darstellung übersättigter Lösungen führt der Vf. folgendes an.

11) Eine kalt bereitete Lösung des schwefelsauren Natrons mit 10HO, welche in der Kälte in der Leere oder bei gewöhnlichem Druck stark eingedunstet wurde, zeigte den Zustand der Uebersättigung und krystallisirte nicht in Berührung mit den an den Wänden der Schaale abgesetzten Krystallen, sie erstarrte aber sogleich zu einer krystallinischen Masse beim Aussetzen an der Luft oder bei Berührung mit einem Krystall des nicht veränderten Salzes.

Diese Versuche sind nach der Ansicht des Vfs. ein unumstösslicher Beweis dafür, dass entgegen der Theorie von Jeannel die gewöhnliche Lösung des schwefelsauren Natrons keine Krystallisation in der übersättigten Lösung desselben Salzes hervorbringt, weil erstere durch ein einfaches Verdampfen der letzteren in dem erwähnten Versuche unmöglich entstehen kann; übrigens hat ja schon Gernez durch directe Versuche gezeigt, dass die gewöhnliche Lösung des schwefelsauren Natrons keine Krystallisation in der übersättigten Lösung von Natronsulfat hervorruft.

Digitized by Google

XXXIX.

Ueber die Krystallisation einiger Schwefelmetalle.

T. Sidot (Compt. rend. t. 62, p. 999) hat durch Einwirkung von Schwefel auf freie oder mit Kohlensäure verbundene Metalloxyde in sehr hoher Temperatur mehrere Metallsulfurete im krystallisirten Zustande erhalten. Es geht demnach in hoher Temperatur gerade der umgekehrte Process vor sich, der beim gewöhnlichen Rösten stattfindet, wo aus den Schwefelmetallen die Oxyde entstehen.

Zinkoxyd eignet sich nach den Versuchen des Vfs. am besten zu derartigen Versuchen. Wenn man amorphes Zinkoxyd in einer Atmosphäre von Schwefeldampf erhitzt, so wird dasselbe in eine compacte Masse von kleinen Schwefelzinkkrystallen umgewandelt. Erhöht man die Temperatur ganz ausserordentlich, so trennen sich die Krystalle und man findet alsdann die Wand der Porcellanröhre mit prismatischen Krystallen von wenigstens 3 Mm. Länge bedeckt, welche durchsichtig sind und eine bernsteingelbe Farbe besitzen.

Auch das kieselsaure Zink giebt dieselben Krystalle beim Erhitzen in Schwefeldampf.

Glüht man das auf nassem Wege erhaltene amorphe Schwefelzink sehr stark und während langer Zeit in einem bedeckten Porcellantiegel, welcher in einem Thontiegel steht, so erhält man Krystalle der hexagonalen Zinkblende. Auch die natürliche Blende giebt bei gleichem Verfahren dieselben Krystalle.

H. Deville und Troost haben bekanntlich schon solche krystallisirte Blende dargestellt durch Verflüchtigung von natürlichem Schwefelzink in einem Wasserstoffstrom. Es wäre möglich gewesen, dass bei den Versuchen des Vfs. im Ofenfeuer eine Verflüchtigung durch dasselbe Agens stattgefunden hätte. Das amorphe Schwefelzink verflüchtigte sich aber auch beim Erhitzen in reinem Stickstoffgas und durch neuere Versuche (Compt. rend. t. 63, p. 188) fand der Vf., dass es sich vollständig verflüchtigen lässt in einem Strome von Schwefelwasserstoff oder von schwefliger Säure. Man erhält

Digitized by Google

namentlich in diesen beiden letzten Gasen vollkommen farblose und ganz durchsichtige lange hexagonale Prismen, welche wie gewisse andere Sulfurete Phosphorescenz zeigen. Um hexagonale Blende zu erhalten, welche diese Eigenschaft besonders schön und lange Zeit zeigt, lässt man recht vorsichtig einen Strom von gut gereinigter schwefliger Säure über krystallisirtes Schwefelzink gehen (man kann natürliche Blende oder geglühtes amorphes Schwefelzink anwenden), welches sich in einem Porcellanrohr befindet, das mindestens 4—5 Stunden hindurch sehr stark erhitzt wird. Wendet man dabei nur 3—4 Grm. Substanz an, so erscheinen erst nach zweistündigem stärksten Glühen Krystalle an den kalten Röhrentheilen, die sich dann allmählich vergrössern, bis nach fünfstündigem Erhitzen die ganze Masse verflüchtigt ist. Würde man dagegen mehr Schwefelzink auf solche Weise sublimiren wollen, so würde die Röhre durch Einwirkung der Aschenbestandtheile in dieser starken Hitze so erweichen, dass der Versuch nicht zu Ende geführt werden könnte.

Die sowohl vom Vf. als von Friedel ausgeführten krystallographischen Messungen (Compt. rend. t. 62, p. 1001) haben ergeben, dass diese Krystalle identisch sind mit den natürlich vorkommenden hexagonalen Blendekrystallen (Würtzit), sowie mit den zuerst von H. Deville und Troost dargestellten.

Schwefelcadmium verhält sich unter denselben Umständen ganz so wie Schwefelzink und krystallisirt auch auf dieselbe Weise wie dieses.

Auch Würfel von Bleiglanz mit sehr glänzenden Flächen erhielt der Vf. als er einen Krystall von kieselsaurem Blei bei Rothgluht in Schwefeldampf erhitzte.

XL.

Notizen.

1) Ueber die isomeren Zustände des Styrolen.

Die Formel $C_{16}H_8$ repräsentirt zwei Kohlenwasserstoffe, die auf verschiedene Weise erhalten werden; der eine aus Storax, in welchem er präexistirt, der andere durch Zersetzung

Digitized by Google

zimmtsaurer Salze. Die Identität beider Kohlenwasserstoffe wurde zweifelhaft als man beobachtete, dass der erste durch Wärme leichter als der zweite in das polymere Metastyrol umgewandelt werden kann. Andererseits hielt man aber die Verschiedenheit nicht für so wesentlich und nahm beide Körper als identisch an.

Berthelot (Compt. rend. t. 63, p. 518) hat diese Frage von Neuem untersucht und gefunden, dass die chemischen Eigenschaften beider Kohlenwasserstoffe in der That dieselben sind, so ist z. B. die Wirkung von Schwefelsäure, Salpetersäure, Brom, Jod, jodirtem Jodkalium auf beide ganz gleich. Dagegen ist unbestreitbar der aus Storax stammende Kohlenwasserstoff leichter durch Wärme und gewisse Reagentien in Metastyrol umzuwandeln als der andere. Dabei ist zu bemerken, dass die durch Schwefelsäure gebildeten Polymeren nicht identisch sind mit dem durch Entwickelung der Wärme entstehenden. Letzteres giebt durch eine einfache Destillation Styrolen; während die durch Schwefelsäure entstandenen Polymeren zum Theil ohne Zersetzung destilliren und kein Styrolen liefern.

Dagegen hat der Vf. folgende Unterscheidungsmerkmale zwischen beiden Kohlenwasserstoffen gefunden:

1) Der Kohlenwasserstoff aus zimmtsauren Salzen wirkt nicht auf die Polarisationsebene, während der aus Storax eine Ablenkung von 3° nach links zeigt (l = 100 Mm.). Diese Verschiedenheit zwischen dem natürlichen Product und seinem künstlichen Isomeren beobachtet man bekanntlich in der Regel. Auch verdient das Vorhandensein eines Rotationsvermögens bei einem so einfachen Kohlenwasserstoff wie das Styrolen, das bei der Synthese der aromatischen Reihe eine solche Rolle spielt, besondere Beachtung.

2) Beide Kohlenwasserstoffe in demselben Verhältniss mit Schwefelsäure gemischt (3 Th. Styrolen auf 4 Th. Säure) entwickeln ungleiche Mengen Wärme und zwar fand der Vf. das Verhältniss = 3 : 4. Die stärkste Entwickelung (ungefähr 30000 Wärmeeinheiten für 1 Aeq. $C_{16}H_8$) entspricht dem Styrolen aus Storax.

Digitized by Google

2) Verwerthung der Rückstände von der Chlorkalk- und Sodafabrikation.

Nach E. Kopp (Compt. rend. t. 61, p. 560) werden die flüssigen sauren Rückstände von der Chlorkalkfabrikation, nachdem sie sich durch ruhiges Stehenlassen geklärt haben, mit den Rückständen von der Darstellung der rohen Soda versetzt, bis das freie Chlor gebunden und das Eisen- und Manganchlorid in Chlorür umgewandelt ist. Den sich dabei abscheidenden Schwefel sammelt man und das in geringer Menge entweichende Schwefelwasserstoffgas lässt man durch Eisenoxydhydrat absorbiren. Die entchlorte, aber immer noch saure Flüssigkeit wird in besonderen Apparaten vollständig durch Sodarückstand gesättigt. Der dabei in grosser Menge sich entwickelnde Schwefelwasserstoff wird dabei so verbrannt, dass er sich in Wasser und freien Schwefel oder in Wasser und schweflige Säure umwandelt.

Mehrfache Analysen des Vfs. haben ergeben, dass in den Sodarückständen das Verhältniss des Schwefelcalcium zu Kalk durch die Formel 2CaS,CaO ausgedrückt werden kann, und dass Unger's Formel 3CaS,CaO nicht richtig ist. An der Luft geht das Schwefelcalcium zuerst in Aetzkalk und Bisulfür über: $2(CaS) + O = CaO + CaS_2$. Das letztere oxydirt sich an der Luft und giebt unterschwefligsauren Kalk: $CaS_2 + O_3 = S_2O_2,CaO$ und dieser liefert beim Trocknen ein Gemenge von schwefligsaurem Kalk und Schwefel: $S_2O_2,CaO = SO_2,CaO + S$. Das Sulfit geht rasch durch Oxydation in Sulfat über und der freie Schwefel wandelt eine neue Quantität Schwefelcalcium in lösliches Bisulfuret und selbst in Polysulfuret um. Das in den Sodarückständen immer vorhandene Schwefelnatrium erleidet ähnliche Umwandlungen. In Folge dessen liefern die Sodarückstände bei darauf fallendem Regen eine gelbe oder orangegefärbte Flüssigkeit, welche sehr alkalisch und schwefelreich ist und Polysulfurete oder Hyposulfite von Calcium und Natrium enthält.

Diese Flüssigkeit, welche sehr nachtheilig auf Pflanzen- und Thierkörper wirkt und bis jetzt nicht benutzt wurde, kann mit Vortheil auf Hyposulfite und freien Schwefel verar-

Digitized by Google

beitet werden, indem man sie in dünnen Schichten bei Sonnenwärme der Oxydation aussetzt oder indem man dieselbe mit schwefliger Säure behandelt und alsdann neutrale Mangan- oder Eisenlösungen damit fällt oder endlich die an Schwefel ziemlich reichen Polysulfurete verbrennt und Schwefelsäure darstellt.

Hierzu erwähnt Pelouze, dass in einer Fabrik bei Stollberg nach dem Verfahren von Schaffner seit einigen Jahren der Schwefel aus Sodarückständen gewonnen wird. Das Verfahren ist aber nur da anwendbar, wo die Salzsäure sehr billig zu haben ist. Die Sodarückstände werden mehrere Wochen an die Luft gelegt, dann ausgewaschen und die stark gefärbte Flüssigkeit mit Salzsäure oder Chlorkalkrückständen gefällt. Der entstehende reichliche Niederschlag von Schwefel und schwefelsaurem Kalk wird mit Wasser auf 110—115° erhitzt, wobei der Schwefel schmilzt und sich beim Krystallisiren fast vollständig von den Kalksalzen trennt.

---

3) Schwefelkohlenstoff zur Vertilgung schädlicher Thiere.

Luft, welche einige Milliontheile ihres Volumens Schwefelkohlenstoffdampf enthält, kann einige Zeit von Menschen und Thieren geathmet werden, ohne augenblickliche Störungen hervorzurufen, wenn die Luft aber ungefähr $^1/_{20}$ ihres Volumens Schwefelkohlenstoff enthält, so wirkt sie nach S. Cloëz (Compt. rend. t. 63, p. 185) schnell auf den thierischen Organismus und führt rasch den Tod herbei.

Cloëz hat Versuche an Ratten, Kaninchen, Sperlingen und Fröschen gemacht, wobei sich zeigte, dass der Schwefelkohlenstoff am raschesten auf die beiden Säugthiere, weniger rasch auf die Vögel und am langsamsten auf die Reptilien wirkte.

Eine Ratte, die sich in einer Glocke von 17 Liter Inhalt befand, starb nach 4 Minuten, als man in die Glocke einen mit Schwefelkohlenstoff getränkten Baumwollenballen gebracht hatte.

Bei einem ausgewachsenen Kaninchen trat Lähmung aller Glieder ein, wenn man demselben während einiger Minuten einen mit Schwefelkohlenstoff getränkten Schwamm

Digitized by Google

vor die Nase hielt, es erholte sich aber wieder, wenn es wieder reine Luft athmen konnte. Dagegen starb es nach 9 Minuten, wenn die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs fortgesetzt wurde.

Der Vf. empfiehlt nach diesen Beobachtungen den Schwefelkohlenstoff besonders zur Vertilgung der Ratten. Man giesse zu diesem Zwecke durch ein biegsames Bleirohr von 1—1, 2 M. Länge und 20 Mm. Durchmesser, mittelst eines kleinen Trichters Schwefelkohlenstoff in die Räume, in welchen sich die Ratten aufzuhalten zu pflegen, ziehe das Rohr nach einigen Minuten wieder heraus und bedecke alsdann die Oeffnungen gut mit Erde. Bei Anwendung von 50 Grm. auf eine Schleussenlänge von 20 M. fand der Vf. des anderen Tages 40 todte Ratten in dieser Schleusse.

---

4) Trennung der linksdrehenden von den rechtsdrehenden Tartraten durch übersättigte Lösungen.

Gernez (Compt. rend. t. **63**, p. 843) hat beobachtet, dass eine übersättigte Lösung des linksdrehenden weinsauren Ammoniak-Natron nicht krystallisirt in Berührung mit einem Fragment des entsprechenden Salzes der rechtsdrehenden Weinsäure und ebenso verhält sich die übersättigte Lösung des rechtsdrehenden Salzes gegen ein Fragment des linksdrehenden.

Als der Vf., auf diese Beobachtung gestützt, eine übersättigte Lösung des inactiven traubensauren Ammoniak-Natron mit einem Fragment des rechtsdrehenden Salzes in Berührung brachte, erhielt er nur rechtsdrehende Krystalle und bei Berührung einer anderen Portion der übersättigten Lösung mit einem linksdrehenden Krystallfragment schieden sich nur linksdrehende Krystalle ab. Es kann also auf solche Weise aus dem traubensauren Doppelsalz sehr einfach das eine oder andere darin enthaltene active Salz gewonnen werden.

---

5) Gewinnung von Eisenvitriol aus Hohofenschlacken.

Nach Mène (Compt. rend. t. **63**, p. 931) behandelt man die Hohofenschlacken mit Schwefelsäure, erhitzt die Masse

Digitized by Google

auf 150°, um die gallertartige Kieselsäure, welche die Klärung der Flüssigkeiten erschwert, in die dichte Form überzuführen und zieht dann mit warmem Wasser aus. Der aus der Lauge krystallisirende Vitriol hat alle für die Färberei nöthigen Eigenschaften.

Auf ähnliche Weise kann man auch salzsaures und salpetersaures Eisen darstellen.

---

6) Analyse der Milch von einer Katze.

A. Commaille (Compt. rend. t. 63, p. 692) hat nach der von Millon und ihm früher beschriebenen Methode, die Milch einer Katze untersucht und bei dieser Gelegenheit wieder die Vorzüglichkeit dieses Verfahrens erprobt, indem ihm nur 6 C.C. Milch zu Gebote standen und er in dieser kleinen Menge doch alle Bestandtheile mit grosser Genauigkeit bestimmen konnte.

Die Milch, welche man besser als Colostrum bezeichnen möchte, weil sie 24 Stunden nach stattgefundener Geburt entnommen wurde, war $^1/_2$ Stunde nach dem Sammeln schwach sauer und stammte von einer fast ausschliesslich mit Fleisch gefütterten Katze.

Ein Liter der Milch enthielt:

Butter	33,33 Grm.
Caseïn	31,17 „
Lactalbumin	59,64 „
Lactoproteïn	4,67 „
Lactose und organische Säuren	49,11 „
Asche	5,85 „
	183,77 Grm.

Die Milch ist also sehr nahrhaft und besonders reich an Eiweissstoffen und wenn man selbst von dem Lactalbumin absieht, so ist nach dem Gewicht der Butter, des Caseïns und des Zuckers die Milch immer noch eine sehr gute und steht besonders weit über der Milch des Hundes, welche nur Spuren von Lactose enthält.

---

7) Phosphorit von Diez in Nassau.

Unter den Lagern von dichtem Apatit oder Phosphorit ist neuerdings eines von beträchtlicher Mächtigkeit zwischen

Digitized by Google

Diez und Limburg im Nassauischen näher bekannt geworden. Dieses natürliche Kalkphosphat kommt bereits im Handel vor. Dasselbe ist von Petersen analysirt worden*).

Der Phosphorit von Diez findet sich in beinahe farblosen, durchscheinenden, traubigen Aggregaten und zwar nach einer dem Vf. von Prof. Sandberger gewordenen Mittheilung an der Gränze von Porphyr und Stringocephalenkalk. Er braust ziemlich stark mit Säuren und ist darin auch leicht löslich. Das spec. Gew. wurde zu 2,93 bestimmt.

Nach dem Trocknen bei 110° ergaben reine Probestücke folgende mittlere Zusammensetzung:

In verdünnter Salpetersäure unlöslicher Rückstand, thoniger Eisenstein und etwas Kieselerde	1,05
Eisenoxyd nebst wenig Thonerde	0,61
Kalk	53,30
Magnesia	0,19
Kali	0,14
Natron	0,31
Phosphorsäure	36,78
Fluor	2,46
Chlor und Jod	0,03
Kohlensäure	4,25
Wasser	1,65
	100,77

Kali und Natron sind als Haloidverbindungen in dem folgenden Annäherungswerthe für die Zusammensetzung aufgeführt:

Phosphorsaurer Kalk $3CaO,PO_5$		80,15
Kohlensaurer Kalk CaO,CO_2	9,18	9,58
Kohlensaure Magnesia MgO,CO_2	0,40	
Fluorcalcium CaF	6,34	6,96
Fluorkalium KF	0,17	
Fluornatrium NaF	0,40	
Chlor- und Jodalkalien	0,05	
Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure und thoniger Rückstand		1,66
Wasser		1,65
		100,00

*) VII. Ber. des Offenbacher Vereins für Naturkunde.

Digitized by Google

Die 1,66 p.C. Eisenoxyd und Thontheile sind offenbar Verunreinigung. Hiervon abgesehen, lässt sich das Uebrige sehr gut auf die Formel $3(\dot{Ca}_3\ddot{P}) + CaF + \dot{C}a\bar{C} + \dot{H}$ oder $3\left(\begin{matrix}(P\dot{\Theta})_2\\ \dot{C}a_3\end{matrix}\right\}\Theta_6\Big) + \left.\begin{matrix}\dot{C}a\\ F_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\dot{C}\dot{\Theta}\\ \dot{C}a\end{matrix}\right\}\Theta_2 + H_2\Theta$ bringen. Dieselbe verlangt:

$9CaO,3PO_5$ =	465	82,59
CaF =	39	6,94
CaO,CO_2 =	50	8,87
HO =	9	1,60
	563	100,00

8) Ueber die Constitution der Honigsteinsäure.

Von

Prof. Adolph Baeyer.

(Sitzungsber. d. Berl. Akad. Nov. 1866.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Constitution der Honigsteinsäure, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Scheibler unternommen habe, habe ich beobachtet, dass diese Säure beim Glühen mit Kalk eben so glatt in Kohlensäure und Benzol zerfällt, wie diess die Benzoesäure unter denselben Umständen thut. Das erhaltene Benzol zeigte genau den richtigen Siedepunkt und war nur durch geringe Mengen von Bittermandelöl und einer indifferenten krystallisirenden Substanz verunreinigt, die mit dem Stilben übereinzustimmen scheint.

Wenn die Formel $C_4H_2O_4$ die Zusammensetzung der Honigsteinsäure ausdrückt, wie allgemein angenommen wird, so beruht die Bildung des Benzols auf der Verdreifachung des Acetylens, welches beim Glühen mit Kalk nach folgender Gleichung entstehen muss:

$$C_4H_2O_4 = C_2H_2 + 2CO_2$$

und es stimmt dieser Vorgang durchaus mit der Beobachtung von Berthelot überein, dass das freie Acetylen beim Erhitzen Benzol giebt. Die Bildung des Benzols scheint übrigens das letzte Glied einer Reihe von Umwandlungen zu sein, welche die Honigsteinsäure beim Erhitzen erleidet, da bei der trocknen Destillation derselben eine Substanz gebildet wird, die

Digitized by Google

die Zusammenstellung eines Benzols besitzt, in welchem vier Atome Wasserstoff durch die Carboxylgruppe CO.OH ersetzt sind; eine Substanz, die beim Erhitzen mit Kalk unter Verlust von $4CO_2$ in Benzol übergehen muss.

Hiernach ist es wahrscheinlich, dass der erste Vorgang beim Erhitzen der Honigsteinsäure eine Verdreifachung des ganzen Moleküls ist, die der Verdreifachung des Acetylens vollständig entsprechen würde:

$$3C_2H_2 = C_6H_6$$

$$3C_2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} = C_6(CO.OH)_6$$

und dass dann aus dem sechsfach carboxylirten Benzol durch Austritt von Kohlensäure erst Pyromellithsäure und endlich Benzol entsteht. Die Reihe der Zersetzungsproducte ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

$C_6(CO.OH)_6$	Mellithsäure
$C_6H(CO.OH)_5$	
$C_6H_2(CO.OH)_4$	Pyromellithsäure
$C_6H_3(CO.OH)_3$	Mesitsäure
$C_6H_4(CO.OH)_2$	Phtalsäure
$C_6H_5(CO.OH)$	Benzoesäure
C_6H_6	Benzol.

Vielleicht hat die Mellithsäure selbst schon die verdreifachte Formel und stellt das sechsfach carboxylirte Benzol dar. Die complicirte Zusammensetzung ihrer Salze und ihre grosse Beständigkeit stimmt mit dieser Ansicht überein; es kann diess aber erst durch das Studium der Reductionsproducte, mit welchem wir jetzt beschäftigt sind, festgestellt werden.

---

9) Ueber Krystallisation des Phosphors durch Sublimation.

Blondlot (Compt. rend. t. **63**, p. 397) beschreibt folgendes Verfahren, nach welchem man sowohl den gewöhnlichen als auch den rothen Phosphor in herrlichen Krystallen erhalten kann.

Man zieht den Hals des Kolbens etwa um 2—3 Cm. Höhe vor der Lampe bis zur Stärke eines Federkiels aus, schmilzt in einer ebenso starken Röhre ungefähr 2 Grm. Phosphor unter Wasser und bringt nach dem Erstarren das mit Löschpapier

Digitized by Google

abgetrocknete Phosphorstängelchen rasch in den Kolben. Nachdem man nun den Bauch des Kolbens in ein nasses Tuch eingewickelt hat, wird der Hals, während der Kolben senkrecht steht, rasch vor der Lampe zugeschmolzen. Man lässt den Kolben nun in dieser Stellung erkalten. Der Phosphor entwickelt nur im Anfang weisse Dämpfe und leuchtet im Dunkeln, allmählich verschwinden diese Dämpfe aber, es hört auch das Leuchten auf und nach 24 Stunden ist aller Sauerstoff absorbirt. Nunmehr setzt man den Kolben in ein Wasserbad, worin er in senkrechter Stellung gehalten wird, bringt den Phosphor zum Schmelzen und schützt ihn dabei durch einen Schirm vor Entwicklung des Lichtes.

Nach einigen Stunden sieht man im oberen Theile des Kolbenbauches sowie auch im Halse desselben kleine glänzende Punkte, die sich allmählich vergrössern und nach 2—3 Tagen ist das Innere des ganzen Kolbens mit einer baumartigen Krystallisation bedeckt. Die Krystalle spielen in allen Farben und zeigen diamantähnlichen Glanz; sie gehören dem kubischen System an, einzelne isolirte Krystalle schienen Würfel zu sein, es fanden sich aber auch Oktaëder darunter vor. Ausser den, an den Wänden haftenden Krystallen beobachtet man öfters auch noch lange, aufrechtstehende Nadeln, welche farnkrautähnliche Gestalten bilden.

Ist der Phosphor völlig vor dem Lichte geschützt, so zeigt er die schönste weisse Farbe, sobald er aber von den Sonnenstrahlen oder auch nur von diffusem Lichte getroffen wird, nimmt er schon nach einigen Minuten eine granatrothe Farbe an, behält aber dabei seine ursprüngliche Krystallform, die Durchsichtigkeit und den Glanz bei. Die Krystalle sehen aus wie kleine Rubine. Die Krystallform ist dabei so wenig verändert, dass sich z. B., wenn der Apparat wieder im Wasserbad erwärmt wird, wieder vollkommene weisse Krystalle über den rothen bilden. Der amorphe Zustand ist also dem rothen Phosphor nicht eigenthümlich, wie man bisher annahm, er nimmt die krystallinische Form gewöhnlich nur deswegen nicht an, weil er in der Regel zuvor in den unlöslichen, unschmelzbaren und vollkommen festen Zustand übergeführt wird.

Digitized by Google

XLI.

Ueber einige Derivate des Thiosinnamins.

Von

Dr. Richard L. Maly.

(Im Auszuge aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien 1866.)

Einwirkung von Brom auf Thiosinnamin.

In einer Abhandlung von Aschoff*) findet sich eine Angabe über die Einwirkung von Brom auf Thiosinnamin, worin es heisst, dass dabei ein weisser Niederschlag entsteht, der schnell verschwinde, und bei frischem Bromzusatz wieder entsteht. Diess ist für reines schön krystallisirtes aus rectificirtem Senföl dargestelltes Thiosinnamin unrichtig; ein unreines erzeugt einen solchen Niederschlag aber nur als Nebenproduct.

Ich habe in folgender Weise verfahren: Thiosinnamin wurde in Alkohol gelöst, und dazu Brom getröpfelt. Jeder Tropfen verschwindet sogleich darin und die Flüssigkeit behält ihre Farblosigkeit oder schwach gelbliche Färbung. Man muss viel Brom zusetzen, wobei sich die Flüssigkeit etwas erwärmt ohne dass man aber eine Entwickelung von Bromwasserstoff wahrnimmt. Die letzten Antheile von Brom verschwinden etwas schwieriger, und endlich bleibt die Flüssigkeit gefärbt von freiem Brom. Die Lösung wurde nun im Wasserbade etwas concentrirt und stehen gelassen. Nach 24 Stunden ist sie zu einer schwach gelblichen Krystallmasse erstarrt. Diese ist in Alkohol und Wasser löslich, und kann aus beiden Lösungsmitteln umkrystallisirt werden. Die Krystalle aus Wasser sind deutlicher, farblos mit einem Stich ins Gelbe, spröde und glänzend.

Sie enthalten neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Stickstoff, Brom und Schwefel. Letzterer ist nur auffindbar, wenn die Substanz mit kohlensaurem und chlorsaurem Kalium

*) Dies. Journ. 4, 314.

Digitized by Google

geglüht wurde, nicht aber in der Lösung derselben in concentrirter Salpetersäure.

Die wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen reichlichen Niederschlag von Bromsilber.

Am Platinblech schmelzen die Krystalle erst zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen unter Entwickelung von stechend riechendem, und an Allylverbindungen erinnerndem Geruche zersetzt. Es bleibt dann eine sehr lockere leichte, vollständig verbrennbare Kohle. Der Schmelzpunkt liegt bei 146—147° C., also sehr viel höher als der des Thiosinnamins, das bei 70° schmilzt.

Die Substanz gab geglüht:

Kohlenstoff	17,30
Wasserstoff	3,07
Brom	57,49

Eine solche Zusammensetzung entspricht aber genau einem Körper, der durch Addition von Thiosinnamin und einem Molekül Brom (Br_2) entsteht, und den ich *Thiosinnamindibromür* nennen will. Er verlangt:

$C_4H_8N_2SBr_2$

Kohlenstoff . . .	17,39	in 100 Theilen.
Wasserstoff . . .	2,90	
Brom	57,97	

Man betrachtet das Thiosinnamin gewöhnlich als einen Harnstoff — als den Sulfocarbonylallylharnstoff — und bezieht es demgemäss auf ein verdoppeltes Ammoniakmolekül:

$$\left.\begin{matrix} CS \\ C_3H_5.H \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Durch die Anlagerung von zwei Atomen Brom kann dieses condensirte Ammoniak aber nicht in ein Ammoniumbromid übergeführt werden, denn die erwähnte Menge des Haloides genügt nur, um aus dem einfachen Ammoniak ein Ammoniumbromid hervorzubringen. Es ist diess gerads wie beim Harnstoff; dieser verbindet sich mit jenen Mengen von Salz- und Salpetersäure etc., die ein Molekül Ammoniak bindet, was vor einiger Zeit Rochleder veranlasst hat, die sonst alle Bildungsweisen in einfacher Weise ausdrückende Symbolisirung:

Digitized by Google

$$N_2\begin{cases}\text{CO}\\H_2\\H_2\end{cases}$$

zu verlassen. Man kann hierbei mit der Anlagerung von der Menge HCl etc. doch zu Recht kommen bei Beibehaltung des Ausdrucks, wenn man die zwei Ammoniakmoleküle, die durch das zweiwerthige Radical Carbonyl CO zusammengehalten werden, auseinanderschreibt:

$$\begin{matrix}H_2\\\text{CO}\\H_2\end{matrix}\Bigg\}\begin{matrix}N\\\\N\end{matrix}$$

und sich vorstellt, dass hierbei nur das eine von ihnen in einen salmiakartigen Körper übergeht, das andere nicht.

Ebenso ist es beim Thiosinnamin, wenn ich schreibe:

$$\begin{matrix}H_2\\\text{CS}\\C_3H_5.H\end{matrix}\Bigg\}\begin{matrix}N\\\\N\end{matrix}$$

wobei man sich noch die Vorstellung machen kann, dass jenes Ammoniak, in welchem das positive (Alkohol) Radical Allyl enthalten ist, sich wie ein gewöhnliches Ammoniak verhält, dass aber in dem zweiten, das normale Verhalten durch das negative Sulfocarbonyl getilgt ist.

Man sieht dann, dass ein Molekül Brom dasselbe leistet, wie ein Molekül Salzsäure, oder wie die äquivalente Menge irgend einer Sauerstoffsäure. Wenn wir also den salzsauren Harnstoff:

$$\begin{matrix}H_2\\\text{CO}\end{matrix}\Big\}N$$

$$\begin{matrix}H_2\\H\end{matrix}\Big\}N,Cl$$

schreiben, und entsprechend das salzsaure Thiosinnamin, so haben wir für das Thiosinnaminbromtür den Ausdruck:

$$\begin{matrix}H_2\\\text{CS}\end{matrix}\Big\}N$$

$$\begin{matrix}C_3H_5.H\\Br\end{matrix}\Big\}N,Br$$

wobei, ein Atom Brom das eine Ammoniak zum Ammonium macht, also innerhalb des Radicals steht, während das zweite

Digitized by Google

die Stelle einnimmt, wie das Brom im Bromammonium oder das Chlor im Salmiak.

Es ist wohl zu erwarten, dass sich diese beiden Bromatome unter dem Einflusse von Reagentien verschieden verhalten werden, und zwar analog den Atomen H und Cl, die zum Ammoniak treten, wenn sich Salmiak bildet. In der That giebt eine höchst glatte, quantitativ verfolgbare Reaction dieser Erwartung Ausdruck.

Bringt man nämlich zu in Wasser gelöstem Thiosinnamindibromür frisch gefälltes und gewaschenes noch weisses Chlorsilber, so sieht man dieses augenblicklich seine Farbe verändern, statt einem weissen Niederschlag hat man einen hellgelben: das Chlorsilber hat sein Chlor gegen Brom aus dem Thiosinnamindibromür ausgetauscht. Man kann diesen Versuch mit Leichtigkeit quantitativ ausführen, und zwar ist diess jener Weg der Analyse, den Kraut vor kurzem angegeben, und worüber ich ebenfalls eine Notiz der Redaction der Zeitschrift für analytische Chemie mitgetheilt habe. Man wiegt zu deren Ausführung eine zur Ausfällung des Broms mehr als hinreichende Menge geschmolzenen salpetersauren Silbers, löst dieses in Wasser, fällt mit Salzsäure, und wäscht aus, indem man das Waschwasser durch ein Filter laufen lässt, um das suspendirte Chlorsilber zurückzuhalten. Auf das übrige Chlorsilber brachte man nun die Lösung des gewogenen Thiosinnamindibromürs und digerirte bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Gemenge von Chlorsilber und Bromsilber wird getrocknet und geschmolzen, und aus dem Gewichte mit Hülfe der bekannten Menge darin enthaltenen Silbers wird die Menge des aufgenommenen Broms berechnet.

Geht man in dieser Weise mit dem Thiosinnamindibromür vor, so erhält man genau die *Hälfte* jener Brommenge, die die Analyse beim Glühen mit dem Aetzkalk liefert, nämlich *ein Atom*. Von diesen Bestimmungen, die unter einander übereinstimmten, und die ich zum Theil behufs der Untersuchung der durchlaufenden Lösung mit grösseren Mengen Substanz ausgeführt habe, theile ich nur folgende mit:

6,093 Grm. krystallisirtes Thiosinnamindibromür gaben

Digitized by Google

gelöst mit der 8,870 Grm. salpetersauren Silbers entsprechenden Menge Chlorsilbers digerirt einen 8,4555 Grm. schweren Niederschlag eines Gemenges von Brom- und Chlorsilber. Diess entspricht einer Bildung von 4,0905 Grm. Bromsilber, woraus sich auf die Substanz bezogen 28,57 p.C. Brom berechnen; das ist die Hälfte des im Thiosinnamindibromür enthaltenen. Die Rechnung verlangt 28,98 p.C. Brom.

Diese Art der Analyse ist ganz geeignet, die verschiedene Stellung der Bromatome darzuthun, und man sieht, dass ein Molekül Brom gewissen Ammoniaken gegenüber gerade dasselbe leistet, wie ein Molekül einer Wasserstoffsäure. Man kann auch weiter ein Atom Brom durch Chlor ersetzen, wie im Folgenden gezeigt werden wird, hat dann eine Anlagerung von BrCl, und auch diese Gruppe kann wieder wie eine Wasserstoffsäure ein Ammoniak in einen salmiakartigen Körper verwandeln. Zeuge dessen, sind die Verbindungen, welche solche Substanzen mit Platinchlorid, Goldchlorid etc. geben.

Thiosinnamindibromür-Platinchlorid, $C_4H_8N_2SBr_2 . PtCl_2$.

Versetzt man eine wässerige Lösung des Thiosinnamindibromürs mit Platinchlorid, so entsteht ein sich langsam bildender, aus feinen orangeglänzenden Schuppen bestehender Niederschlag. Ueber Schwefelsäure getrocknet giebt er bei 100° nichts mehr ab. Um ihn rein zu erhalten, muss das Platinchlorid möglichst neutral sein.

0,5955 Grm. hinterliessen 0,1360 Grm. Platin:

daher in 100 Theilen	Ber.
22,83 p.C. Pt	22,14 p.C. Pt.

Dieses Plus an Platin rührt davon her, dass immer eine kleine Menge des Dibromürs in das gleich zu beschreibende Thiosinnaminbromochlorür übergeht, dessen Platinverbindung 24,84 p.C. Platin enthält. Ein diesem in seiner Zusammensetzung sich ganz näherndes Salz erhält man auch, wenn man die Lösung des Thiosinnamindibromürs in die des Platinchlorides giesst, so dass letzteres im Ueberschuss ist.

Thiosinnaminbromochlorür, $C_4H_8N_2SBrCl$.

Die Darstellung dieses sechs Elemente enthaltenden Körpers ist bereits bei der Analyse mittelst Chlorsilber be-

Digitized by Google

schrieben. Digerirt man nämlich eine Lösung des Dibromürs mit frisch gefälltem Chlorsilber, so enthält die nach einigem Stehen filtrirte Flüssigkeit obigen Körper, und giebt beim Eindampfen bis auf den letzten Tropfen Krystalle. In Wasser ist die Substanz so leicht löslich, dass man bis zum Syrup eindampfen muss, worauf dann an mehreren Punkten seidenglänzende wawellitartig angeordnete Nadelgruppen anschiessen, in die sich bald das Ganze verwandelt. Aus Alkohol erhält man farblose zu grösseren Gruppen vereinigte Krystalle.

Die Flächen der einzelnen Kryställchen sind nach den gütigen Mittheilungen des Herrn Prof. Peters zu unvollkommen, um Messungen zu gestatten. „Doch besitzen sie eine sehr ausgezeichnete Spaltbarkeit nach zwei aufeinander senkrechten Richtungen, vermöge welcher sie in dünne gypsähnliche Blättchen von rhomboidischer Form und lebhaftem Perlglanz zerfallen. Indem die schmale Spaltungsfläche gegen die Tafelfläche recht genau unter 90° einspiegelt, und andere Spaltungsrichtungen nicht zu entdecken sind, so darf das Krystallsystem mit grösster Wahrscheinlichkeit als *monoklinisch* bezeichnet werden."

Schmelzpunkt bei 129—130° C. Die zu einer farblosen Flüssigkeit geschmolzene Substanz bleibt wie beim Thiosinnaminbromür einige Zeit durchsichtig klar und erstarrt dann krystallinisch.

In diesem Körper verhält sich die an das Thiosinnamin angelagerte Atomengruppe BrCl wie eine Wasserstoffsäure.

Analyse.

Bei dem durch die Analyse nachgewiesenen Austausch von Brom mit der äquivalenten Menge Chlor, hatte die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung nur mehr controlirenden Werth.

Es gaben wie oben verbrannt 0,7020 Grm. Substanz 0,5390 Grm. Kohlensäure und 0,230 Grm. Wasser. In 100 Theilen:

	Ber.	Gef.
C =	21,14	20,94
H =	3,51	3,63

Digitized by Google

Thiosinnaminbromochlorür-Platinchlorid, $C_4H_8N_2SBrCl.PtCl_2$.

Wird aus der wässerigen Lösung durch Fällung als ein langsam sich bildender, aus schön orangeglänzenden Blättchen oder Schuppen bestehender Niederschlag erhalten. Ist in Alkohol, auch in heissem, kaum löslich; in heissem Wasser löst er sich, wird aber dabei theilweise zersetzt. Ueber Schwefelsäure getrocknet, giebt der Körper bei 100° nichts ab.

0,593 Grm. hinterliessen 0,149 Grm. Platin:

Ber.	Gef.
24,84 p.C. Pt	25,12 p.C. Pt.

Thiosinnaminbromochlorür-Goldbromid, $C_4H_8N_2SBrCl.AuBr_3$.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Thiosinnamindibromür mit Goldchlorid, so entsteht im ersten Momente ein gelber Niederschlag, der sich aber nach ein paar Secunden in einen gleichförmig dunkelpurpurrothen krystallinischen Niederschlag umwandelt. Diese Umwandlung beruht auf dem Austausch von Brom und Chlor:

$$3C_4H_8N_2SBrBr + AuCl_3 = 3C_4H_8N_2SBrCl + AuBr_3$$

und die beiden dabei entstehenden Producte geben zusammen ein Goldsalz.

1) 0,5105 Grm. Substanz hinterliessen 0,1500 Grm. Gold.

Ber.	daher in 100 Theilen gefunden
29,49	29,36

2) 0,493 Grm. Substanz gaben mit Aetzkalk geglüht etc. ein 0,665 Grm. wiegendes Gemenge von Brom- und Chlorsilber, während die Rechnung entsprechend 0,662 Grm. verlangt.

Das Thiosinnaminbromochlorür-Goldchlorid giebt aus heissem Wasser umkrystallisirt ein schönes Präparat; man erhält beim Abkühlen die ganze Schale bekleidet mit langen braunvioletten glänzenden Nadeln, die aber zur Analyse nicht geeignet sind, weil ein kleiner Theil sich zersetzt unter Abscheidung von Goldflittern, die man unter dem Mikroskop an den Krystallen haften sieht, und die beim Auflösen des Salzes in Weingeist zurückbleiben.

Bromthiosinnammoniumoxydhydrat.

Bringt man in eine Lösung von Thiosinnamindibromür frisch gefälltes und gut gewaschenes Silberoxydhydrat, so

Digitized by Google

sieht man das letztere in Bromsilber sich verwandeln, und die Flüssigkeit nimmt eine intensiv alkalische Reaction an:

$$C_4H_8N_2SBr_2 + AgHO = C_4H_8N_2SBr.HO + AgBr.$$

Im Wasserbade verdampft, bleibt ein schwach gelblicher Syrup, der endlich noch weiter eintrocknet. Er schmeckt unangenehm bitter und etwas schrumpfend.

Mit Salzsäure neutralisirt geht das Oxydhydrat wieder in das Thiosinnaminbromochlorür über und giebt dann mit Platinchlorid das schon beschriebene Salz:

0,2140 Grm. der Platinverbindung hinterliessen 0,0530 Grm. Platin; oder in 100 Theilen:

Ber.	Gef.
24,84	24,75 p.C.

Mit Schwefelsäure neutralisirt, bleibt nach längerem Stehen über concentrirter Schwefelsäure ein dicker, langsam krystallinisch erstarrender Syrup.

Im Anschlusse an das Thiosinnamindibromür lassen sich, wie mir scheint, einige Bemerkungen machen, über die *Fixirung bestimmter Atome* in chemischen Processen.

Betrachten wir etwa die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorammonium, so ist uns das Resultat derselben auf das Genaueste bekannt.

Wir wissen aber nicht, und können aus der entstehenden Salzsäure nicht schliessen, ob der in ihr enthaltene Wasserstoff früher Bestandtheil des Salmiaks, oder ob er Bestandtheil der Schwefelsäure war. Im ersten Falle haben wir die Gleichung:

$$2(HCl.NH_3) + H_2SO_4 = 2HCl + (NH_4)_2SO_4,$$

wonach die Schwefelsäure den Salmiak *spaltet,* in jene binären Atomgruppen, aus denen er entstanden ist;
im zweiten Falle haben wir die Symbolisirung:

$$2(NH_4Cl) + H_2SO_4 = 2HCl + (NH_4)_2,SO_4$$

welche der Ausdruck eines *gegenseitigen Austausches* ist.

Digitized by Google

Das erwähnte *Thiosinnamindibromür* lässt uns, wenn wir einen Analogie-Schluss machen, erkennen, welche Reaction die richtige ist. Ich habe in dieser Abhandlung nachgewiesen, dass der genannte Körper eine salmiakartige Substanz ist, worin das Molekül einer Wasserstoffsäure durch ein Molekül Brom ersetzt ist. Dadurch ist eine Verwechselung mit dem Wasserstoff in der Schwefelsäure nicht mehr möglich.

Behandeln wir das Thiosinnamindibromür mit kalter concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich ein farbloses, an der Luft Nebel bildendes Gas, das in Wasser löslich ist, und dessen Lösung durch Chlorwasser braun gefärbt wird. Das auftretende Gas ist demnach Bromwasserstoff. Beim Thiosinnaminbromochlorür ist es Chlorwasserstoff. Die Mischung selbst wird nur unbedeutend bräunlich von freiem Brom.

Wenn wir von diesem Körper, was wir wohl thun dürfen, auf den einfachen Salmiak zurückschliessen, so erkennen wir die zweite Gleichung (d. i. den doppelten Austausch) als richtig und die erste, nach welcher die Schwefelsäure den Salmiak spaltet, als falsch. *Der Wasserstoff der Salzsäure war demnach früher Bestandtheil der Schwefelsäure.*

XLII.

Ueber die Carminsäure.

Von

H. Hlasiwetz und **A. Grabowski.**

(A. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. 1866.)

Die bisher über die Carminsäure geführten Untersuchungen haben bezüglich der Formel derselben keine übereinstimmenden Resultate geliefert.

So fand Schaller*) zuletzt nach der Analyse einer Natronverbindung $C_9H_{10}O_6$, und Schützenberger**) früher

*) Zeitschr. f. Chemie 1865, S. 140; Jahresber. 1864, S. 410.

**) Jahresber. 1858, S. 462.

Digitized by Google

$C_9H_8O_5$, während Warren de la Rue*) dem man die erste ausführlichere Untersuchung verdankt, $C_{14}H_{14}O_8$ aufgestellt hatte.

Von Zersetzungsproducten, die über die Natur und die Formel der Carminsäure Aufschluss geben könnten, ist mit Ausnahme der, mit der Trinitroanissäure isomeren Nitrococcussäure**) nichts bekannt, und diese selbst scheint ihre Entstehung einer tief gehenden Veränderung zu verdanken; wenigstens lässt sie sich nicht ohne Weiteres mit der Formel und den übrigen Verhältnissen der Carminsäure in Zusammenhang bringen.

Bei einer Wiederaufnahme der Untersuchung schien es nöthig, zuerst zu ermitteln, ob die durch Fällung eines Cochenilleabsuds mit essigsaurem Bleioxyd und Zersetzung dieses Bleiniederschlages mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Carminsäure***) eine im gewöhnlichen Sinne einfache Säure sei, was man nach ihren Eigenschaften wohl bezweifeln konnte.

Es war nun nicht schwer nachzuweissen, dass man aus ihr durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine beträchtliche Menge eines *Zuckers* gewinnen kann, und dass der, von diesem abgetrennte Farbstoff in seiner Zusammensetzung den bisherigen Angaben nicht entspricht.

In Folgendem ist das von uns befolgte Verfahren beschrieben, diese Trennung zu bewerkstelligen.

Der, durch Bleizucker aus einem filtrirten Cochenilleabsud erhaltene violette Niederschlag wurde mit grossen Wassermengen sorgfältigst ausgewaschen†), und hierauf noch feucht mit verdünnter Schwefelsäure völlig zersetzt.

In die, vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte dunkelrothe Flüssigkeit wurde, um eine kleine Menge Blei zu entfernen, Schwefelwasserstoff geleitet, und dann wieder filtrirt.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **64**, 20.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **64, 23.

***) So stellte zuletzt Schaller den Farbstoff dar; de la Rue zersetzte das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff.

†) Die, vom Bleiniederschlag ablaufende Flüssigkeit enthält bekanntlich etwas Tyrosin.

Digitized by Google

Dieser Flüssigkeit wurde nun noch etwas Schwefelsäure zugesetzt (auf die, von einem Pfund Cochenille erhaltene Farbstoffmenge 10 C.C. rectificirte englische) und in einem Kolben, der zur Verdichtung des verdampfenden Wassers mit einem umgekehrt gestellten Kühler verbunden war, einige Stunden lang gekocht.

Dabei veränderte sich die Flüssigkeit scheinbar gar nicht. Sie wurde hierauf in eine Schale gebracht und die freie Schwefelsäure mit aufgeschlämmtem kohlensauren Baryt abgesättigt.

Man hat an der Farbenveränderung der Flüssigkeit mehr noch als an dem Aufhören des Brausens ein Zeichen, wann die Schwefelsäure gebunden erscheint. Ist sie das, so wird die Flüssigkeit violett und neue Mengen kohlensauren Baryt's fangen nun an, auch den Farbstoff auszufällen, und sich violett zu färben.

Wenn dieser Punkt eintritt, filtrirt man möglichst rasch, und fällt das Filtrat sofort wieder mit Bleizuckerlösung aus.

Nunmehr hat man den Farbstoff im Bleiniederschlag *(a)* und den Zucker in der, meistens schwach röthlich gefärbten ablaufenden Flüssigkeit.

Diese letztere wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei sie sich durch das herausfallende Schwefelblei völlig entfärbt.

Man filtrirt sie wieder und dampft sie in gelinder Wärme ein. Besser ist es, das Eindampfen unter der Luftpumpe vorzunehmen, weil sie, wenn sie concentrirter geworden ist, sich in der Wärme ziemlich stark färbt, und einen caramelartigen Geruch bekommt.

Bei gehöriger Vorsicht erhält man einen honiggelben syrupösen Rückstand, der eine Verbindung des Zuckers mit Baryt enthält, welche auf Zusatz von Alkohol in dicken weissen Flocken herausfällt.

Abfiltrirt, ausgewaschen, gepresst und noch feucht vom Papier genommen, trocknet sie in gelinder Wärme zu einer gummiartigen Masse ein, die zu einem weissen Pulver zerreiblich ist.

Digitized by Google

Nach dem Trocknen bei 100° gab die Analyse folgende Zahlen

	$C_6H_9BaO_5$ *)	
C =	31,4	30,8
H =	3,9	4,0
Ba =	29,9	29,9

Um den reinen Zucker zu erhalten wurde diese Barytverbindung in Wasser gelöst, dann der Baryt mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, die überschüssige Schwefelsäure mit Bleiessig, und das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff weggeschafft.

Das letzte Filtrat von licht weingelber Farbe wurde unter der Luftpumpe eingedampft, nachdem eine vom Schwefelwasserstoff herrührende Trübung von Schwefel auch noch beseitigt war.

Zuletzt blieb ein amorpher, weicher hygroskopischer honiggelber Rest von schwachem Caramelgeruch und bitterlichem Geschmack, der bis auf Spuren von Asche mit allen Erscheinungen, die der Zucker zeigt, verbrannte.

Er reducirt sehr leicht die Trommer'sche Kupferlösung, giebt noch in kleinster Menge die Pettenkofer'sche Probe, zeigte aber weder eine Gährungserscheinung noch eine Wirkung auf das polarisirte Licht. In Alkohol ist er nur spurenweise löslich.

Bei anhaltendem Trocknen im Wasserbade wird er immer dunkler unter Gewichtsabnahme und Verbreitung eines Caramelgeruchs.

Bei 50° getrocknet entsprach seine Zusammensetzung der Formel $C_6H_{10}O_5$, bei 100° fanden wir Zahlen, die sich der Formel $C_6H_8O_4$ nähern.

	$C_6H_{10}O_5$	I.		$C_6H_8O_4$	II.
C =	44,4	44,5	C =	50,5	50,7
H =	6,2	6,4	H =	5,6	6,1

Zur Darstellung des Farbstoffes, den wir *Carminroth* nennen wollen, aus dem, vom Zucker getrennten, sorgfältig ausgewaschenen Bleiniederschlag *(a)*, erwies sich nach meh-

*) Ba = 68,5.

Digitized by Google

reren Versuchen eine Zersetzung desselben mit ganz verdünnter Salzsäure am zweckmässigsten.

Mit Wasser angerührt wird er auf diesen Zusatz scharlachroth. Wenn beim Zutröpfeln der Säure die Farbe sich nicht weiter ändert, wird filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff wieder von etwas Blei befreit, und die neuerdings filtrirte Flüssigkeit bei ganz gelinder Wärme verdunstet.

Der extractartige Rückstand wird noch einmal in kaltem Wasser gelöst, eine kleine Menge harziger Flocken, die meistens zurückbleiben, getrennt, und nun die Flüssigkeit unter der Luftpumpe über Schwefelsäure ganz ausgetrocknet.

Man erhält so eine dunkel purpurrothe, glänzende Masse mit grünem Reflex, die zu einem dunkel zinnoberrothen, sehr wenig hygroskopischen Pulver zerreiblich ist, sich in Wasser und Alkohol mit schön rother Farbe löst, in Aether aber unlöslich ist. Beim Verbrennen hinterbleibt eine Spur Asche, in welcher Kalk, Phosphorsäure und Eisen nachweisbar ist, und die bei der Analyse in Abzug gebracht wurde*).

Aus den Analysen lässt sich berechnen: $C_{11}H_{12}O_7$, was C 51,6, H 4,7.

Als Controle dieser Formel liessen sich einige Verbindungen benützen, die das Carminroth mit Basen eingeht.

Man erhält durch Versetzen einer Lösung desselben in absolutem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali einen violetten, flockigen, amorphen Niederschlag, in den aller Farbstoff quantitativ eingeht, denn die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist ganz entfärbt. (Man bemerkt übrigens, dass die ersten Quantitäten der Kalilösung einen rothen Niederschlag erzeugen, der erst bei einem Kaliüberschuss violett wird. Wahrscheinlich bildet sich zuerst eine einbasische Verbindung.) Der Niederschlag wurde bei Luftabschluss mit Alkohol gut ausgewaschen, dann zwischen Papier gepresst, vom Filter genommen, und an der Luft, zuletzt im Wasserbade getrocknet.

Er bildet dunkelviolette Stücke, die zu einem eben

*) Auch de la Rue theilt mit, dass es sehr schwer ist, die Carminsäure ganz frei von phosphorhaltiger Asche zu erhalten. Ann. 64, 12.

Digitized by Google

solchen Pulver zerreiblich sind und sich in Wasser mit intensivster Purpurfarbe lösen.

Aus dieser Kaliverbindung wurden die Verbindungen mit Baryt und Kalk dargestellt, indem man zu der wässerigen Lösung der ersteren, Lösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium brachte.

In beiden Fällen entstehen dunkelviolette, sehr feinflockige schwer auszuwaschende Niederschläge, die auf Porzellan eingetrocknet zu dunkeln, glänzenden Massen werden, und zerrieben violette Pulver geben.

Für die Analyse wurden alle drei Salze bei 130° getrocknet. Aus den erhaltenen Zahlen folgen die Formeln:

	$C_{11}H_{10}K_2O_7$	Gef.	
C =	39,7	39,4	—
H =	3,0	2,7	—
K =	23,6	23,3	23,2

	$C_{11}H_{10}BaO_7$	Gef.
C =	33,8	34,1
H =	2,6	2,6
Ba =	35,0	34,3

	$C_{11}H_{10}CaO_7$	Gef.
C =	44,9	44,7
H =	3,4	3,3
Ca =	13,6	13,3

Wenn man eine Lösung des Carminroth mit Zink und Schwefelsäure kocht, so erhält man in kurzer Zeit eine licht citronengelbe Flüssigkeit, und ebenso lässt sich eine Lösung des Farbstoffes durch Erhitzen mit Natriumamalgam bei abgehaltener Luft fast ganz entfärben.

Die letztere Lösung färbt sich, so lange sie alkalisch ist, sehr schnell wieder an der Luft. Nach dem Absättigen mit Schwefelsäure ist sie nicht so leicht veränderlich.

Allein, es ist nicht gelungen, den entfärbten Körper aus diesen Flüssigkeiten zu gewinnen, denn die Operationen, die man vornehmen muss, das schwefelsaure Zinkoxyd oder das schwefelsaure Natron davon abzutrennen, verändern diese zersetzliche Substanz so sehr, dass man statt ihrer nur gefärbte Producte erhält, amorphe dunkelrothe oder braune Extracte, die sich zur Analyse nicht eigneten.

Ueber die Einwirkung des Zinkes und der Schwefelsäure auf eine Lösung des Carminroth sowie der Carminsäure (durch Zersetzen des ersten violetten Bleiniederschlages des Coche-

Digitized by Google

nilleabsuds mit Schwefelsäure erhalten) wurde inzwischen noch folgende Beobachtung gemacht.

Stellt man eine solche in einem Kölben mit granulirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure hin, so hat sich nach etwa 24 Stunden ihre Farbe in ein Dunkelorangegelb verwandelt.

Lässt man sie, wenn die Flüssigkeit concentrirt ist, mit einem Ueberschuss von Zink so lange stehen, bis sich die Säure vollständig abgesättigt hat, so bemerkt man, wie sich nach einiger Zeit an den Wänden des Gefässes eine im durchscheinenden Licht grüne Masse ansetzt, die sich allmählich vermehrt und pulverig zu Boden fällt.

Filtrirt man um diese Zeit vom Zink ab, so bildet sich in einem offenen Becherglase an der Luft nach und nach immer mehr davon, während die Flüssigkeit eine dunkelrothgelbe Farbe annimmt.

Die Bildung dieses Körpers, der eine Zinkverbindung ist, kann beschleunigt werden, wenn man die Flüssigkeit nach der Reduction mit Zink von der überschüssigen Schwefelsäure durch einen kleinen Ammoniakzusatz befreit. Die Reaction darf inzwischen nicht alkalisch werden. Die ursprünglich gelbe, einen dunklen Schaum besitzende Flüssigkeit wird auf den Ammoniakzusatz gelbroth, bekommt einen dunklen Schaum und lässt eine kleine Menge eines rothbraunen Niederschlages fallen. Man filtrirt und setzt in offenen Gefässen der Luft aus.

Die gebildete Zinkverbindung wird abfiltrirt, zuerst mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol ausgekocht. Jede auch sehr verdünnte Säure zersetzt sie sofort mit carminrother Farbe. Mit Ammoniak versetzt, wird die Flüssigkeit violett und giebt mit den Chloriden der alkalischen Erden Niederschläge, die meist braunroth gefärbt und amorph sind.

Bei der Analyse der, bei 120° getrockneten Zinkverbindung wurde erhalten:

C 45,6; H 4,0; Zn 13,4 p.C.*),

*) Nach den Bestimmungen von Dr. Pfaundler.

Digitized by Google

was der Formel $C_{11}H_{11}ZnO_7$ *) ziemlich gut entspricht, welche verlangt; C 46,0; H 3,8; Zn 13,9.

Demnach wäre die Verbindung das einbasische oder saure Zinksalz des Carminroth.

Die zweibasische oder neutrale Verbindung ist ein violetter Niederschlag, der aus dem Kalisalz durch Zersetzen einer Lösung desselben mit einer Lösung von Zinkvitriol entsteht.

Er enthielt nach dem Auswaschen und Trocknen bei 120°, 21,1 Procent Zink.

Die Formel $C_{11}H_{10}ZnO_7$ **) verlangt 20.4.

Ist in dem Vorstehenden nachgewiesen, dass die Substanz, welche aus dem violetten Bleiniederschlage eines Cochenilleauszugs abgeschieden werden kann, und die man bisher *Carminsäure* nannte, einer Zersetzung in Zucker und unser Carminroth fähig ist, so fragt es sich nun, welche Formel dieser Carminsäure zukommt.

Dass keine von den bisher aufgestellten die richtige sein kann, ist schon darum anzunehmen, weil keine derselben dieser Zersetzung Rechnung trägt.

Betrachtet man die verschiedenen Resultate, zu denen de la Rue, Schützenberger und Schaller gelangt sind, Resultate, in deren Richtigkeit einen Zweifel zu setzen kein Grund vorliegt, so möchte man vermuthen, dass die Carminsäure nicht immer die gleiche Zusammensetzung hat.

Die drei, von den genannten Chemikern aufgestellten Formeln verlangen:

	$\underbrace{C_9H_{10}O_6}$ Schaller	$\underbrace{C_{14}H_{14}O_8}$ de la Rue	$\underbrace{C_9H_8O_5}$ Schützenberger
C =	50,5	54,1	55,1
H =	4,7	4,6	4,1

Diese Differenzen sind zu beträchtlich, als dass sie nur zufällig sein könnten, und nicht vielmehr in der Verschiedenheit des untersuchten Materials ihren Grund zu haben schienen.

Versuchte man aus den gefundenen Zahlen mit Berück-

*) Zn = 32,5.

**) Zn = 65.

Digitized by Google

sichtigung der Zersetzungsproducte eine Formel abzuleiten, und nähme man an, es werde wie bei der Zersetzung der Glucoside durch Säuren auch bei der Carminsäure Wasser aufgenommen, so ergäbe sich folgendes Schema:

$$\underbrace{C_{17}H_{18}O_{10}}_{\text{Carminsäure}} + 2H_2O + \underbrace{C_{11}H_{12}O_7}_{\text{Carminroth}} + \underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Zucker}}.$$

Die Formel $C_{17}H_{18}O_{10}$ verlangt (C 56,1 H 4,4, was den Zahlen Schützenberger's am nächsten kommt*).

Wir haben Carminsäure in Alkohol gelöst, und die Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat gefällt.

Es entstand ganz so wie bei der Darstellung der Kaliverbindung des Carminroth ein Niederschlag, der zuerst roth, und bei einem Ueberschuss des Kali's dunkelviolett war. (Die ablaufende Flüssigkeit war fast farblos). Mit grossen Alkoholmengen bei Luftabschluss gewaschen, dann zwischen Papier abgepresst, zuerst an der Luft, dann in der Wärme getrocknet, stellte er dunkelviolette Stücke dar, die ein ziemlich hygroscopisches Pulver gaben.

Bei 100° noch pulverig, erweicht das Salz bei 120° und ist dann schwer auszutrocknen.

Wir erhielten von der bei 125 — 130° getrockneten Substanz Zahlen, welche sich der Formel, die wir für die Carminsäure supponirten gut anschliessen, wenn man darin noch $^1/_2H_2O$ annimmt.

$\underbrace{C_{17}H_{16}K_2O_{10} + {}^1/_2H_2O}$		I. u. III.	II.
C	= 43,6	43,2	43,2
H	= 3,6	3,8	3,7
K	= 16,8	16,6	—

*) Schaller's Formel unterscheidet sich von der Schützenberger's nur durch ein Plus von H_2O. Wenn man ein wechselndes Verhältniss zwischen Zucker und Carminroth annehmen dürfte, worüber allerdings nur der Versuch entscheiden könnte, etwa:

$$\underbrace{C_{28}H_{34}O_{19}}_{\text{Carminsäure}} + 3H_2O = \underbrace{C_{11}H_{12}O_7}_{\text{Carminroth}} + \underbrace{2C_6H_{10}O_5}_{\text{Zucker}},$$

so hätte man in $C_{28}H_{34}O_{19}$ eine Formel, die ganz gut zu den Analysen de la Rue's stimmt. Sie verlangt C 54,2 H 4,5.

Digitized by Google

Die purpurrothe wässerige Lösung dieser Kaliverbindung wird gefällt von den Haloidverbindungen des Ca, Ba, Sr.

Der schwärzlichviolette, gut ausgewaschene *Barytniederschlag* wurde analysirt.

Er gab nach dem Trocknen bei 130°:

	$C_{17}H_{16}BaO_{10}$	Gef.
C =	39,4	39,1
H =	3,1	3,9
Ba =	26,5	25,7

Die Formel des Natronsalzes von Schaller $C_9H_9NaO_6$ verlangt

C =	45,8
H =	3,8
Na =	9,7

Ein Natronsalz nach der von uns gegebenen Formel würde verlangen

C =	45,5
H =	3,7
Na =	10,8

Das Carminroth giebt ein merkwürdiges Zersetzungsproduct, wenn man es mit Aetzkali in der Hitze behandelt. Man lässt zu dem Ende in einer Silberschale drei Theile Aetzkali mit wenig Wasser zergehen, trägt dann einen Theil des Farbstoffes ein, und erhitzt so lange, bis eine herausgenommene Probe der, anfangs fast schwarzen, später braun werdenden Masse sich in Wasser nicht mehr mit purpurrother, sondern mit goldbrauner Farbe löst.

Dann wird schnell mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, und die, von einer gewissen Menge einer harzigen Ausscheidung durch Filtriren getrennte dunkelbraune Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestilliren des ätherischen Auszuges hinterbleibt im Kolben eine gelbliche krystallinische Substanz, welche mit Wasser, worin sie unlöslich ist, abgewaschen werden kann. Es kann übrigens zur Gewinnung grösserer Mengen mit mehr Vortheil die rohe Carminsäure angewendet werden, denn die Darstellung des Carminroth ist mühsam und zeitraubend.

Digitized by Google

In der That haben wir mit dieser bloss eine Probe gemacht, die uns dieses Zersetzungsproduct lieferte; die grössere, zur Untersuchung dienende Quantität aber aus der Carminsäure dargestellt.

Nur vermehrt man in diesem Falle die Kalimenge auf 4 bis 5 Theile.

Neben diesem in Wasser unlöslichen Product findet sich dann in dem ätherischen Auszuge stets *Oxalsäure* und *Bernsteinsäure*.

Man bringt den ganzen Rückstand aus dem Destillirkolben durch Ausspülen mit Wasser auf ein Filter, wäscht die Krystalle ab, und dampft die Waschwässer ein. Ein Theil der Oxalsäure krystallisirt dann heraus. Die Mutterlaugen behandelt man nach dem Verdünnen mit Bleizuckerlösung, und findet in dem Niederschlage den Rest der Oxalsäure, in der abgelaufenen Flüssigkeit nach dem Entbleien mit Schwefelwasserstoff die Bernsteinsäure.

Für die Erkennung der Oxalsäure liessen wir uns an ihren qualitativen Reactionen genügen. Die Bernsteinsäure wurde ausserdem noch analysirt.

0,2062 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,3073 Grm. Kohlensäure und 0,0903 Grm. Wasser

	$C_4H_6O_4$	Gef.
C =	40,7	40,6
H =	5,1	4,9

Das Auftreten dieser beiden Säuren erklärt sich ganz leicht aus dem Zuckergehalt der Carminsäure.

Directe Versuche, die bei einer anderen Gelegenheit über die Oxydation des Zuckers (und Gummi's) mit schmelzendem Kali angestellt wurden, hatten schon die Entstehung von Bernsteinsäure neben Oxalsäure dargethan*). Ausserdem gab sich die Anwesenheit von Essigsäure oder einer ihrer nächsten Homologen durch den Geruch beim Absättigen der Kalischmelze mit Schwefelsäure zu erkennen.

Das neue krystallisirte Zersetzungsproduct des Carminroth und der Carminsäure nennen wir

*) Hlasiwetz und Barth: „Ueber einige Harze". Dieses Journ. 97, 129.

Digitized by Google

Coccinin.

Die Ausbeute davon ist stets sehr gering, und sie kann bis auf Spuren herabsinken, wenn man den Punkt verfehlt, bei welchen man die Erhitzung unterbrechen muss, und den man nur durch Uebung und Vorversuche treffen lernt.

Es ist ferner rathsam, nur kleine Mengen Carminsäure (etwa 5—6 Grammen) auf einmal zu verarbeiten. Man wird aus den nachstehend beschriebenen Eigenschaften des Coccinins sehen, dass es in alkalischer Lösung zu den, für den Einfluss des Sauerstoffes empfindlichsten Substanzen gehört, und kann demnach leicht ermessen, wie man nur immer einen Theil desselben erhalten kann, während es gewiss in viel grösseren Mengen aus der Zersetzung hervorgeht.

Häufig ist das Rohproduct noch mit einem braunen Extract durchtränkt, von dem man es zuerst durch feine Leinwand abpressen und dann mit ganz verdünntem Alkohol abwaschen muss.

Erst nach dieser vorbereitenden Reinigung krystallisirt man es, und zwar am besten aus verdünntem siedenden Alkohol um.

Die heiss filtrirte, bräunliche Lösung scheidet während des Auskühlens schon den grössten Theil des neuen Körpers in hübschen flimmernden gelben Blättchen aus, die in Masse einen Stich ins Grünliche haben, unter dem Mikroskop aber strohgelb und durchsichtig erscheinen.

Versieht man das Mikroskop mit der Polarisationsvorrichtung, so zeigen sie die bekannten Farbenerscheinungen polarisirender Krystalle. Es sind rechteckige, dem rhombischen Systeme angehörige Täfelchen.

Das Coccinin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, viel schwerer in Aether.

Es löst sich mit grösster Leichtigkeit in sehr verdünnten Alkalien, und zwar mit gelber Farbe.

Diese Lösungen werden an der Luft zuerst grün, dann durch gemischte Farbentöne hindurch violett und zuletzt prächtig purpurroth.

In etwas ammoniakalisch gemachtem Wasser gelöst und

Digitized by Google

in einem Reagenzrohr mit Luft geschüttelt wird die Lösung bald sehr schön violett.

Eine mit verdünntem Alkohol bereitete Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

Concentrirte Schwefelsäure löst Coccinin in der Kälte mit gelber Farbe.

Erwärmt man diese Lösung, so wird sie indigoblau.

Diese Farbenveränderung, die Folge einer Oxydation, entsteht schon in der Kälte, wenn man zu der Lösung in Schwefelsäure einige Körnchen Braunstein bringt.

Eine alkoholische Lösung des Coccinins mit Natriumamalgam versetzt, wird sogleich grün, und es scheiden sich Flocken aus. An die Luft gebracht, wird diese grüne Flüssigkeit indigoblau unter Abscheidung eines dunkelblauen amorphen Körpers.

Es mögen wenige Körper bekannt sein, die eine Reihe so schöner Farbenerscheinungen zeigen wie das Coccinin. Seinem Verhalten nach möchte man es mit Körpern von der Natur des Chinons oder schwachen Säuren mit hohem Sauerstoffgehalt nach Art der Gallussäure und ähnlicher vergleichen.

Wir haben vier Analysen des Coccinins von drei Bereitungen ausgeführt, nachdem es bei 115—120° getrocknet war, wobei es nur spurenweise an Gewicht abnahm, und es wurde erhalten:

0,2784 Grm. Substanz gaben 0,6613 Grm. Kohlensäure und 0,1205 Grm. Wasser.

0,2775 Grm. Substanz gaben 0,6546 Grm. Kohlensäure und 0,1076 Grm. Wasser.

0,2706 Grm. Substanz gaben 0,6396 Grm. Kohlensäure und 0,1047 Grm. Wasser.

0,2048 Grm. Substanz gaben 0,4879 Grm. Kohlensäure und 0,0866 Grm. Wasser.

C =	64,8	64,3	64,5	65,0
H =	4,8	4,3	4,3	4,7

Die Differenzen dieser Zahlen, die wir in einer Ungleichheit der Präparate suchen zu müssen glauben, lassen die Aufstellung einer bestimmten Formel noch nicht zu, und es sei

Digitized by Google

darum nur beiläufig bemerkt, dass $C_{14}H_{12}O_5$ noch die meiste Wahrscheinlichkeit hätte.

(Berechnet C 64,6 H 4,6.)

Die uns zu Gebote stehende geringe Menge des kostbaren Materials verbot eine eingehendere Untersuchung. Wir haben nur noch die Menge des Ammoniaks bestimmt, welche von einer gewogenen in einer Kugelröhre befindlichen Quantität Coccinin beim Darüberleiten gebunden wird.

Diese Substanz wird hierbei äusserlich wenig verändert, nur etwas matter und lichter. Das Product löst sich in Wasser leicht auf und die Flüssigkeit zeigt alle die Farbenerscheinungen einer Lösung von Coccinin in wässerigem Ammoniak.

0,2331 Grm. Substanz gaben 0,2466 Grm. Ammoniakverbindung.

0,4383 Grm. Substanz gaben 0,4653 Grm. Ammoniakverbindung.

Die Formel $C_{14}H_{12}O_5 + NH_3$ verlangt 5,1 p.C. NH_3. Gefunden ist 5,5 und 5,8.

Eine zweite Verbindung, die ebenfalls noch in Betracht kommen könnte, ein gelbliches Bleisalz, welches in alkoholischer Lösung durch Bleizucker entsteht, zeigte schon durch den raschen Farbenwechsel bis zum Violettrothen, wie zersetzlich sie ist, und wie unverlässlich die Analysen davon sein würden.

Zum Schlusse sei nur noch einer Stelle in der Abhandlung Schaller's gedacht, die sich möglicherweise auf das Coccinin bezieht. Es heisst dort:

„Beim Concentriren der Lösung (der Carminsäure) scheiden sich warzige Krystalle ab, die, unter dem Mikroskop betrachtet, sich mit einer gelben, durchsichtigen, in hexagonalen Tafeln krystallisirten Substanz verunreinigt zeigten. Diese gelben Krystalle waren in kaltem Wasser unlöslich, und konnten deshalb leicht von der Carminsäure getrennt werden; aber da sie sich nur in geringer Menge gebildet hatten, und an der Luft sich rasch zersetzten und schwarz wurden, konnten sie nicht analysirt werden.

Digitized by Google

XLIII.

Ueber ein Derivat der Rufigallussäure.

Von

G. Malin.

(A. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. 1866.)

Nachdem man durch die werthvollen Arbeiten von Kolbe und Lautemann über die Constitution der Gallussäure aufgeklärt ist, konnte es ein neues Interesse haben, jenen Abkömmling dieser Substanz zu untersuchen, welcher zuerst von Robiquet unter dem Namen *Rufigallussäure* beschrieben worden ist. Bekanntlich ist derselbe das Puoduct der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die Gallussäure, welches durch Wasserentziehung nach der Gleichung

$$\underbrace{\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5}_{\text{Gallussäure}} - \text{H}_2\text{O} = \underbrace{\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4}_{\text{Rufigallussäure}}$$

entsteht.

Ich habe nach Robiquet's Vorschrift Rufigallussäure dargestellt, und bei der Analyse derselben erhalten:

	$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4$	Gef.
C =	55,3	54,9
H =	2,6	2,7

	Ber.	Gef.
$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4$ =	—	—
H_2O =	10,7	10,9

Der hier näher zu beschreibende Zersetzungsversuch zielte dahin ab, der Rufigallussäure die Elemente der Kohlensäure zu entziehen, wodurch man zu $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, Chinon, hätte gelangen können.

Zu diesem Zwecke wurde die Behandlung mit schmelzendem Kali gewählt, die, wenn auch nicht den erwarteten, doch einen, diesem nahestehenden Erfolg hatte.

Nicht CO_2 trennt sich unter diesen Umständen von der Zusammensetzung der Säure, sondern CO, und es entsteht so das nächstsauerstoffhaltige Glied $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3$. Der Versuch selbst muss mit Vorsicht ausgeführt, und nicht zu grosse Qantität Rufigallussäure auf einmal der Operation unterworfen werd

Digitized by Google

5—6 Grammen derselben sind passende Mengen.

Das Dreifache davon an Aetzkali wird in etwas Wasser heiss gelöst, die Säure eingetragen, und die, anfangs dunkelblau werdende Masse unter stetem Umrühren nun rasch, und so lange erhitzt, bis eine starke Wasserstoffentwickelung eintritt.

Dann nimmt man vom Feuer, bringt sofort Wasser hinzu, und übersättigt das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure. Auf diesen Zusatz scheidet sich eine nicht unbeträchtliche Menge eines humusartigen Körpers aus, den man abfiltrirt.

Das bräunlich gefärbte Filtrat wird mit Aether zwei bis drei Mal ausgezogen, der Aether abdestillirt, und der Rückstand in einer Schale der Verdunstung überlassen. War die Operation gut gelungen, so bilden sich bald gelbliche, krümliche Krystallausscheidungen, die abgepresst, zerrieben, und mit kaltem Wasser auf einem Filter gewaschen werden.

Zuletzt werden sie aus siedendem Wasser, worin sie mit bräunlicher Farbe löslich sind, mehrmals umkrystallisirt.

Die Ausbeute an diesem Körper ist nicht gross, und sein Verhalten gegen Alkalien, die ihn bei Luftzutritt leicht zersetzen, erklärt es, dass man ihn nach diesem Verfahren nicht ohne grossen Verlust darstellen kann. Im günstigsten Falle wurden 5—6 p.C. der angewandten Rufigallussäure erhalten, während die humusartige Substanz bis zu 25 p.C. betrug.

Daneben entsteht immer eine grössere oder kleinere Menge einer braunen, in Aether löslichen syrupösen Mutterlauge, die die Krystalle durchtränkt.

In ihr ist, scheint es, noch viel von diesen aufgelöst, wenigstens erhält man beim Verdünnen derselben, auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd einen copiösen gelblichen Niederschlag, wie ihn die Lösung der reinen Krystalle auch giebt. Allein die, durch Zersetzung dieser Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff erhaltene Flüssigkeit färbt sich beim Abdampfen wieder dunkelbraun, und giebt eine, erst nach langer Zeit spärliche Krystalle ansetzende Lauge.

Ein secundäres Product scheint die Essigsäure zu sein,

Digitized by Google

die bei dem Schmelzen der Rufigallussäure mit Kali stets gebildet wird.

Der neue Körper, den man wegen der Beziehung, die seine Formel zu der des Chinons ausdrückt, *Oxychinon* nennen kann, ist im reinen Zustande von strohgelber Farbe, und besteht aus weichen, unter dem Mikroskop betrachtet, ausserordentlich feinen Nädelchen.

Er ist wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether löslich, von schwach saurer Reaction, nicht sublimirbar noch destillirbar. Seine wässerige Lösung reducirt beim Erwärmen Silbersolution und alkalische Kupferoxydlösung. Sie giebt angemessen verdünnt mit Eisenchlorid eine violette, später blaugrün werdende Farbenreaction.

Die Analysen gaben von Präparaten verschiedener Bereitung:

	$C_6H_4O_3$	Gef.		
C =	58,0	57,6	57,6	57,4
H =	3,2	3,6	3,5	3,6

	Ber.	Gef.		
$C_6H_4O_3$ =	—	—	—	—
H_2O =	12,5	11,8	11,8	12,2

Das Oxychinon theilt mit dem Chinon die geringe Verbindungsfähigkeit. Inzwischen beobachtet man die Entstehung eines gelblichen Niederschlages mit essigsaurem Bleioxyd, und die Aufnahme von Ammoniak, wenn man dieses Gas im trockenen Zustande darüber leitet. Ob es sich dem Chlor und Brom gegenüber auch ähnlich dem Chinon verhält, bleibt noch zu ermitteln.

Eine Ueberführung in Chinon durch nascirenden Wasserstoff ist nicht gelungen.

Für die Bildung des Oxychinons aus der Rufigallussäure hat man das Schema:

$$\underbrace{C_7H_4O_4}_{\text{Rufigallussäure}} + O = \underbrace{C_6H_4O_3}_{\text{Oxychinon}} + CO_2.$$

Es kann als ein Glied der folgenden Reihe betrachtet werden:

Digitized by Google

C_6H_4 *)
C_6H_4O **)
$C_6H_4O_2$ Chinon,
$C_6H_4O_3$ Oxychinon,
$C_6H_4O_4$?
$C_6H_4O_5$ Komensäure.

Die Beziehungen der, dem Oxychinon zunächst verwandten Körper untereinander kann die nachstehende Zusammenstellung ersichtlich machen:

$$\underbrace{C_6\left(\begin{matrix}H_2\\(HO)_3\end{matrix}\right)CO\Big\}O}_{\text{Gallussäure}} \qquad \underbrace{C_6\left(\begin{matrix}H\\(HO_2)\end{matrix}\right)CO\Big\}O}_{\text{Rufigallussäure}} \qquad \underbrace{C_6\left(\begin{matrix}H\\(HO_2)\end{matrix}\right)\Big\}O}_{\text{Oxychinon}}$$

$$\underbrace{C_6\left(\begin{matrix}H\\(HO)_2\end{matrix}\right)\Big\}H_2}_{\text{Hydrochinon}} \qquad \underbrace{C_6\left(\begin{matrix}H\\(HO)_2\end{matrix}\right)\Big\}}_{\text{Chinon}}$$

XLIV.

Ueber den Gerbstoff der Rosskastanie.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien 1866.)

Schon Vauquelin, Pelletier und Caventou haben Gerbstoff, Letztere in der Rinde, Ersterer in allen Theilen der Rosskastanie nachgewiesen.

In der Rinde der Wurzel, des Stammes, der Aeste und Zweige, in den Deckblättern der Blatt- und Blüthenknospen, in den Fruchtschalen, in der Samenhaut der unreifen Früchte findet sich eine nicht unbedeutende Menge von Gerbstoff, die

---

*) $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}$ ist in einer Disulfosäure von Fittig angenommen. Ann. d. Chem. **125**, 331.

) Das Zersetzungsproduct der wasserfreien Salicylsäure (Märker, Ann. d. Chem. **124, 249) ist nach Kekulé $C_{12}H_8O_2$. (Ann. d. Chem. **137**, 136.

Digitized by Google

Cotyledonen der unreifen Früchte, sowie die Samenhaut der reifen Früchte enthalten davon sehr wenig. In den Cotyledonen der reifen Frucht ist nichts davon aufzufinden.

Dieser Gerbstoff ist in reinem Zustande fast farblos, geruchlos, von stark adstringirendem Geschmack, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether.

Die Lösungen färben sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme dunkel, zuletzt erscheinen sie rothbraun. Zusatz von Alkali befördert die Oxydation sehr. Es ist nicht gelungen, den Gerbstoff krystallisirt zu erhalten.

Eine Lösung des Gerbstoffes in Wasser wird durch eine Eisenchloridlösung intensiv grün gefärbt. Ist der Gerbstoff mit einer Kali-, Natron- oder Ammoniaklösung in kleiner Menge versetzt, so bringt Eisenchlorid eine violette Färbung hervor. Die Gerbstofflösung fällt Leim aber nicht Brechweinsteinlösung. Schwefelsäure, Salzsäure und Metaphosphorsäure, der concentrirten wässerigen Gerbstofflösung zugesetzt, fällen einen Theil desselben in fast farblosen, ins Fleischfarbe spielenden Flocken. Stets bleibt jedoch ein nicht unbedeutender Theil des Gerbstoffes in der sauren Flüssigkeit gelöst. Essigsäure hindert die Fällung durch Mineralsäuren.

Wird eine wässerige concentrirte Lösung des Gerbstoffes mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumsulfhydrat versetzt, so fällt ein fleischfarbiger Niederschlag zu Boden, der in Essigsäure haltendem Wasser gelöst werden kann. Diese Lösung enthält unveränderten Gerbstoff.

Lösungen von saurem schwefligsauren Kali oder Natron schlagen viel Gerbstoff aus der wässerigen Lösung nieder. Kochsalz in fester Form einer Gerbstofflösung zugesetzt, scheidet in Flocken, die auf der Flüssigkeit schwimmen, einen bedeutenden Theil des Gerbstoffes aus der Lösung ab. Durch essigsaures Bleioxyd fällt der Gerbstoff als blassrehfarbene, pulverige Masse, vollständiger aus weingeistiger als aus wässeriger Lösung. Der Niederschlag ist in essigsäurehaltigem Wasser löslich und wird daraus durch Alkohol sowie durch Bleiessig niedergeschlagen.

Essigsaure Thonerde fällt aus Gerbstofflösung eine blassrehfarbene Verbindung. In der Siedhitze erfolgt ein Nieder-

Digitized by Google

schlag auch bei Gegenwart von viel freier Essigsäure. Beim Erkalten löst sich aber der Niederschlag wieder in der Säure grösstentheils auf. Thonerdehydrat entzieht einer wässerigen Lösung den ganzen Gerbstoffgehalt.

Wird eine wässerige Gerbstofflösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, bis auf 100 C. erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelkirschroth, es scheiden sich zinnoberrothe Flocken ab, deren Menge sich beim Erkalten der Flüssigkeit noch etwas vermehrt. Eine weingeistige Lösung des Gerbstoffes mit Salzsäure giebt beim Kochen ebenfalls eine kirschrothe Flüssigkeit.

Die bei den Analysen erhaltenen Zahlen entsprechen folgender, später zu begründenden Formel:

		Ber.	Gef.		
C 52	= 312	59,09	59,12	58,99	58,84
H 24	= 24	4,55	4,74	4,73	4,74
O 24	= 192	36,36	36,14	36,28	36,42
	528	100,00	100,00	100,00	100,00

		Ber.	Gef.		
C 52	= 312	59,09	58,82	59,10	59,19
H 24	= 24	4,55	4,64	4,56	4,35
O 24	= 192	36,36	36,54	36,27	36,46
	528	100,00	100,00	100,00	100,00

		Ber.	Gef.		
C 52	= 312	59.09	59,13	59,18	59,08
H 24	= 24	4,55	4,60	4,62	4,83
O 24	= 192	36,36	36,27	36,20	36,09
	528	100,00	100,00	100,00	100,00

Gerbstoff, der bei nahe 100° C. aber nicht im Vacuo getrocknet wird, enthält noch $^1/_2$ Atom Wasser zurück.

	Ber.	Gef.		
C 52	58,59	58,32	58,45	58,22
H 24,5	4,60	5,05	4,89	4,74
O 24,5	36,81	36,63	36,66	37,04
	100,00	100,00	100,00	100,00

Eine wässerige Lösung des Gerbstoffes mit einer wässerigen Lösung von doppeltchromsaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur versetzt, färbt sich augenblicklich dunkel und lässt einen braunen Niederschlag fallen, eine Verbindung des

Digitized by Google

oxydirten Gerbstoffes mit Chromoxyd. Das doppeltchromsaure Salz geht dabei in neutrales chromsaures Kali über. Der gewaschene Niederschlag bei nahe 100° C. im Vacuo getrocknet, zeigt eine hell gelbbraune Farbe.

0,296 gaben 0,5072 Kohlensäure und 0,1155 Wasser. Durch Glühen wurden aus 0,2545 der Verbindung 0,0292 Chromoxyd erhalten.

		Ber.	Gef.
C 52	= 312	47,03	46,73
H 27	= 26	4,07	4,33
O 31	= 248	37,38	37,47
Cr_2O_3	= 76,4	11,52	11,47
	663,4	100,00	100,00

Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure lässt sich aus der frisch bereiteten, noch nicht getrockneten Verbindung das Chromoxyd ausziehen. Es bleibt ein rothbrauner, pulveriger Körper zurück, der mit Wasser gewaschen und bei 100° C. im Vacuo getrocknet wurde.

0,3075 dieses Oxydationsproductes gaben 0,649 Kohlensäure und 0,1153 Wasser.

		Ber.	Gef.
C 52	= 312	57,56	57,56
H 22	= 22	4,06	4,17
O 26	= 208	38,38	38,27
	542	100,00	100,00

$C_{52}H_{22}O_{26} = C_{52}H_{24}O_{24} - H_2 + O_2$.

Eine Portion Rindengerbstoff wurde in verdünnter Kalilauge gelöst, einige Minuten im Sieden erhalten. Die dunkle Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt, giebt einen rehfarbenen Niederschlag, der in heissem Wasser löslich, in kaltem beinahe unlöslich ist. Bei 100° C. im Vacuo getrocknet, hält dieser Körper noch ein Atom Wasser zurück.

0,3674 gaben 0,7608 Kohlensäure und 0,1553 Wasser.

		Ber.	Gef.
C 52	= 312	56,42	56,47
H 25	= 25	4,52	4,69
O 27	= 216	39,06	38,84
	553	100,00	100,00

$C_{52}H_{24}O_{24} + 2O = C_{52}H_{24}O_{26}$. Es findet also eine directe Sauerstoffaufnahme statt.

Digitized by Google

Salze des Gerbstoffes von constanter Zusammensetzung zu erhalten, gelang nicht. Viele Metallsalzlösungen mit einer Gerbstofflösung vermischt, üben eine oxydirende Wirkung auf den Gerbstoff aus. Die Alkalien und Erden verbinden sich mit Gerbstoff zu Salzen, die mit so grosser Schnelligkeit durch den Sauerstoff der Luft oxydirt werden, dass sie zur Analyse nicht verwendbar sind. Manche Basen verbinden sich zwar mit dem Gerbstoff zu Salzen, die weniger der Veränderung ausgesetzt sind, man erhält sie aber bei wiederholter Darstellung von variirender Zusammensetzung. Die entstehenden Niederschläge sind Gemenge verschiedener basischer Salze in wechselnden Verhältnissen.

Es wurde schon oben erwähnt, dass der Gerbstoff durch erwärmte verdünnte Mineralsäuren eine Veränderung erleidet, dass eine solche Lösung sich kirschroth färbt und prächtig rothe Flocken fallen lässt, die sich beim Erkalten vermehren. Aehnlich verhält sich eine weingeistige Gerbstofflösung, die mit Mineralsäuren versetzt ist, in der Wärme. Um zu sehen, ob der Gerbstoff unter diesen Verhältnissen eine Spaltung erleidet, ob etwa Zuckerbildung dabei stattfindet, wurde folgender Versuch angestellt.

Eine weingeistige Lösung von Gerbstoff wurde mit Salzsäure vermischt und in einem enghalsigen Kolben während 12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die prachtvoll kirschrothe Lösung wurde durch ein Filter von einer carminrothen, ausgeschiedenen Substanz getrennt, Wasser dem Filtrat in grosser Menge zugesetzt und der dadurch bewirkte rothe Niederschlag durch ein Filter entfernt. Das Filtrat wurde mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Blei (im frischgefällten Zustande) versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Der dicke Brei wurde mit viel Weingeist von 40° B. vermischt, die Masse auf ein Filter gebracht und mit Weingeist ausgewaschen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit wurden vereint und im Wasserbade eingedampft. Der Verdunstungsrückstand wurde mit beinahe wasserfreiem (98 p.C. Alkokol haltendem) Weingeist in der Siedhitze gelöst, wobei einige Flocken einer Bleiverbindung ungelöst blieben und durch ein Filter entfernt wurden, das Filtrat der Destillation unter-

Digitized by Google

worfen und der geringe Destillationsrückstand in kaltem Wasser gelöst, wobei einige röthliche Flocken ungelöst blieben und entfernt wurden. Diese gelbliche wässerige Flüssigkeit wurde mit Thierkohle behandelt, worauf sie nur äusserst blass weingelb erschien und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der geringe Rückstand löste sich in fast wasserfreiem Alkohol auf und diese Lösung mit Aether vermischt, schied nur einige spärliche graue Flocken ab. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Weingeistes blieb eine Spur eines Körpers, der Fehling'sche Flüssigkeit nicht reducirte, wie zu erwarten stand. Zuckerbildung findet somit nicht statt.

Wie die folgenden Analysen darthun werden, besteht die Veränderung des Gerbstoffes durch erwärmte Mineralsäuren in einer Ausscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff, die in der Form von Wasser austreten. Je nach der Höhe der Temperatur, der Concentration der Säure und der Dauer der Einwirkung, treten zwei oder vier Aequivalente von Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Gerbstoffe als Wasser aus. Es wurden zu wiederholten Malen Substanzen erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $C_{52}H_{22}O_{22}$ entsprach. Es ist jedoch leicht begreiflich, dass es ganz unmöglich ist, die Operation so zu leiten, dass die Einwirkung gerade bei diesem Punkte der Deshydratisirung stehen bleibt, denn entweder ist bereits die Einwirkung weiter fortgeschritten und man erhält neben $C_{52}H_{22}O_{22}$ auch den Körper $C_{52}H_{20}O_{20}$, der sich nicht von dem Andern trennen lässt, oder die Einwirkung ist noch nicht so weit gegangen, dass aller Gerbstoff in $C_{52}H_{22}O_{22}$ umgewandelt wurde. In diesem Falle erhält man ein Product, das als ein Gemenge oder eine Verbindung von dem Körper $C_{52}H_{22}O_{22}$ mit noch unverändertem Gerbstoff anzusehen ist.

Diese Entziehung von Wasserstoff und Sauerstoff kann durch Einwirkung von Wärme auf den Gerbstoff nicht in gleicher Weise bewirkt werden. Gerbstoff aus den Cotyledonen unreifer Früchte dargestellt, in denen er sich in sehr geringer Menge findet, wurde aus einer concentrirten wässerigen Lösung durch Salzsäure gefällt. Die abgeschiedene, flockige Masse wurde auf einem Filter gesammelt und auf einer unglasirten Porzellanplatte von der grössten Menge der

Digitized by Google

Salzsäure befreit. Man brachte den Gerbstoff über ein Gefäss mit Schwefelsäure und ein Gefäss mit Kalkhydrat in's Vacuum und trocknete ihn. Der trockene Gerbstoff wurde in einem Strom von Kohlensäure einen Tag lang auf 127° C. erhitzt. Er stellte nach dieser Behandlung eine etwas in's Graue ziehende, weisse, spröde Masse dar, wie die Analyse zeigt, um zwei Atome Wasserstoff und Sauerstoff ärmer, als der ursprüngliche Gerbstoff, aber ohne alle Aehnlichkeit mit dem rothen Körper von gleicher Zusammensetzung der bei der Einwirkung von Säuren bei einer niedrigeren Temperatur entsteht. Der Gerbstoff hatte durch die Hitze seine Farbe nicht geändert, seine Löslichkeitsverhältnisse sind aber andere geworden. Er löst sich nur spurenweise in kaltem Wasser auf. In heissem Wasser ist er löslich, die heisse Lösung setzt aber unter Trübung beim Erkalten einen grossen Theil des Gelösten wieder ab und behält nur so viel in Lösung, als durch das Kochen mit Wasser wieder in den ursprünglichen Gerbstoff zurückverwandelt worden war. Die Analyse des bei 127° C. getrockneten Gerbstoffes lasse ich hier folgen.

0,3165 gaben 0,7102 Kohlensäure und 0,1177 Wasser.

		Ber.	Gef.
C 52	= 312	61,18	61,20
H 22	= 22	4,31	4,13
O 22	= 176	34,51	34,67
	510	100,00	100,00

Während es gelingt, den durch blosses Erhitzen bei Ausschluss der Luft veränderten Gerbstoff durch Kochen mit Wasser wieder in den ursprünglichen Gerbstoff zurückzuführen, gelang es mir bei der durch Säuren erzeugten, gleichzusammengesetzten Substanz nicht. Durch blosses Kochen mit Wasser, durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser wird die Zurückverwandlung nicht bewerkstelligt. Durch Kochen mit Alkali bei Ausschluss der Luft geht zwar die rothe Farbe verloren, aber die Lösung enthält eine in Wasser unlösliche, nur in siedendem Wasser schwerlösliche Substanz an das Alkali gebunden. Durch die Einwirkung von Säuren geht demnach eine tiefer greifende Veränderung vor sich.

Es existiren zwei Modificationen der rothen Körper, welche durch die Einwirkung der Säuren (in der Wärme) auf

Digitized by Google

Gerbstoff entstehen. Die eine Modification ist in Alkohol löslich, die andere Modification nicht. Wird eine concentrirte wässerige Lösung von Gerbstoff mit Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit, welche noch viel Gerbstoff enthält, von dem ausgeschiedenen Gerbstoff abgegossen und im Wasserbade erhitzt, so wird, gleichgültig, ob die Luft Zutritt hat oder nicht, die Flüssigkeit intensiv kirschroth gefärbt und setzt Flocken von der Farbe des besten Zinnobers ab, deren Menge sich beim Abkühlen der Flüssigkeit noch vermehrt. Die rothe Masse durch ein Filter von der sauren Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, stellt ein prachtvoll rothes, meistens in Alkohol vollkommen lösliches Product dar.

Zuweilen bleibt jedoch ein grösserer oder geringerer Theil bei der Behandlung mit Alkohol ungelöst zurück, als dunkelkirschrothe, im feuchten Zustande etwas gelatinöse Masse, die getrocknet und zerrieben ein cochenillerothes Pulver giebt. Die beiden Modificationen zeigen ganz dieselbe Zusammensetzung. So wie gegen Weingeist verhalten sich diese beiden Modificationen auch verschieden gegen eine Sodalösung. Die in Weingeist lösliche Modification löst sich mit violetter Farbe, diese geht an der Luft bald in ein schmutziges Rothbraun über. Wird aber die Lösung schnell mit Salzsäure versetzt, so fällt unter Entfärbung der Flüssigkeit die Substanz in hellrothen Flocken heraus. Die in Alkohol unlösliche Modification löst sich in Sodalösung nicht im geringsten. Die lösliche Modification löst sich in kalter Aetzkalilauge mit smaragdgrüner Farbe auf, diese Lösung oxydirt sich rasch an der Luft und wird missfarbig. Die Lösung vor Sauerstoffzutritt bewahrt und erhitzt, wird bräunlichgelb und färbt sich an der Luft dunkelroth. Die in Weingeist unlösliche Modification löst sich nicht in kalter Kalilauge, sie quillt darin etwas auf und schwimmt in der ungefärbten Lauge, selbst beinahe schwarz gefärbt. Beim Kochen aber findet Lösung statt, und die Lösung in Kali ist dieselbe, in jeder Beziehung, man mag die eine oder andere Modification in der heissen Lauge gelöst haben.

Durch Behandlung des Gerbstoffes mit Salzsäure und Alkohol erhält man ebenfalls die rothen Producte wie bei der

Digitized by Google

Anwendung von wässeriger Lösung des Gerbstoffes. Es lässt sich jedoch durch längere Einwirkung eine Aetherificirung des rothen Körpers, der die Zusammensetzung $C_{52}H_{20}O_{20}$ besitzt, erzielen. Der Aether, welcher der Formel $C_{56}H_{24}O_{20}$ entsprechend zusammengesetzt ist, existirt ebenfalls in einer in Alkohol unlöslichen Modification. Durch Kochen mit Kalilauge werden beide Modificationen des Aethers unter Freiwerden von Alkohol zersetzt und an das Kali ist dieselbe Substanz gebunden, gleichviel ob die lösliche oder unlösliche Modification des Aethers mit Kali behandelt wurde.

Es folgen hier die Analysen einiger durch Einwirkung von Salzsäure auf Gerbsäure (in der Wärme) entstandenen rothen Producte, deren allgemeine Formel $C_{52}H_{24}O_{24} - nHO$ ist.

0,4238 aus Rindengerbstoff dargestellt, gaben 0,9365 Kohlensäure und 0,1756 Wasser. (Das Material bei 100° C. im Vacuo getrocknet.)

0,3469 gaben 0,768 Kohlensäure und 0,1465 Wasser.

		Ber.	Gef.	
C 52 =	312	60,12	60,27	60,37
H 23 =	23	4,43	4,60	4,69
O 23 =	184	35,45	35,13	34,94
	519	100,00	100,00	100,00

$2(C_{52}H_{23}O_{23})$ kann als eine Verbindung von $C_{52}H_{24}O_{24}$ mit $C_{52}H_{22}O_{22}$ angesehen werden.

Eine Portion Gerbstoff, aus Zweigrinde dargestellt, wurde mit Salzsäure und Wasser in der Siedhitze so lange erhalten bis der gebildete Niederschlag schön kirschroth geworden war. Mit Wasser ausgewaschen und im Vacuo getrocknet war die Masse zwischen zinnober- und cochenilleroth gefärbt.

Die Formel $C_{208}H_{90}O_{90} = 3(C_{52}H_{22}O_{22}) + C_{52}H_{24}O_{24}$ erfordert folgende Zahlen:

		Ber.	Gef.			
C 208 =	1248	60,64	60,65	60,51	60,54	60,57
H 90 =	90	4,37	4,67	4,51	4,74	4,27
O 90 =	720	34,99	34,68	34,98	34,72	35,16
	2058	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ich setze hier einige Analysen von Producten her, welche durch Behandeln von Rindengerbstoff mit Salzsäure erhalten

Digitized by Google

wurden. Der Gerbstoff war zu verschiedenen Malen dargestellt worden. Die Producte hatten alle eine dunkle, carminrothe Farbe.

		Ber.	Gef.		
C 52	= 312	61,18	61,18	61,16	61,38
H 22	= 22	4,31	4,45	4,44	4,74
O 22	= 176	34,51	34,37	34,40	33,88
	510	100,00	100,00	100,00	100,00

		Ber.	Gef.	
C 52	= 312	61,18	61,32	61,13
H 22	= 22	4,31	4,75	4,52
O 22	= 176	34,51	33,93	34,35
	510	100,00	100,00	100,00

Die folgenden Analysen sind mit Substanzen angestellt, bei denen der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt vermindert erscheint, so dass sie als Gemenge von dem Körper $C_{52}H_{22}O_{22}$ und der Substanz $C_{52}H_{20}O_{20}$ anzusehen sind.

		Ber.	Gef.		
C 52	= 312	62,28	62,15	62,40	62,17
H 21	= 21	4,19	4,63	4,48	4,27
O 21	= 168	33,53	33,22	33,12	33,56
	501	100,00	100,00	100,00	100,00

$2(C_{52}H_{21}O_{21}) = C_{52}H_{20}O_{20} + C_{52}H_{22}O_{22}$.

Es folgen nun ein paar Analysen des Körpers, welcher der Formel $C_{52}H_{20}O_{20}$ entsprechend zusammengesetzt ist. Die Analysen gaben einen Gehalt von Wasserstoff und Sauerstoff der $^1/_2$ Atom HO auf 52 Atome Kohlenstoff mehr beträgt, als die Formel $C_{52}H_{20}O_{20}$ verlangt. Der Grund liegt darin, dass das Trocknen der Substanzen nicht bei einer über 128° C. gehenden Temperatur vorgenommen wurde, aus Befürchtung, durch zu starkes Erhitzen anderweitige Veränderungen herbeizuführen. Die Existenz einer Verbindung $C_{52}H_{20}O_{20}$ ist durch diese Analysen gleichwohl bewiesen und wird durch die Existenz des Aethers $= C_{56}H_{24}O_{20}$ ausser allen Zweifel gesetzt.

		Ber.	Gef.	
C 52	= 312	62,84	62,57	62,85
H 20,5	= 20,5	4,13	4,17	4,40
O 20,5	= 164,0	33,03	33,26	32,75
	496,5	100,00	100,00	100,00

Digitized by Google

Eine Portion von rother Substanz, die aus Rindengerbstoff durch Behandeln mit Salzsäure dargestellt, der Formel $C_{52}H_{22}O_{22}$ entsprechend zusammengesetzt und in Weingeist ganz löslich war, wurde in einer Atmosphäre von Wasserstoff mit Kalilauge gekocht, die in Wasserstoffgas erkaltete Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und der rehfarbene Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen. Bei 100° C. im Vacuo getrocknet, zeigte er folgende Zusammensetzung:

		Ber.	Gef.
C 52	= 312	62,28	62,21
H 21	= 21	4,19	4,48
O 21	= 168	33,53	33,31
	501	100,00	100,00

Ein in Alkohol unlösliches, durch Einwirkung von Salzsäure auf Gerbstoff erhaltenes, rothes Product, ebenfalls der Formel $C_{52}H_{22}O_{22}$ entsprechend zusammengesetzt, wurde ebenso mit Kali behandelt, wie die lösliche Modification und gab einen rehfarbenen Körper, der bei 106° C., im Kohlensäurestrom getrocknet, analysirt wurde.

		Ber.	Gef.
C 52	= 312	62,84	62,61
H 20,5	= 20,5	4,13	4,36
O 20,5	= 164,0	33,03	33,03
	496,5	100,00	100,00

Diese Substanz würde, bei etwas höherer Temperatur getrocknet, die Zusammensetzung $C_{52}H_{20}O_{20}$ gezeigt haben. Es wird also bei der Behandlung mit starker Aetzlauge in der Siedhitze der Körper $C_{52}H_{22}O_{22}$ in $C_{52}H_{20}O_{20}$ verwandelt, wie durch fortgesetztes Erhitzen mit Mineralsäuren; das so gebildete rehfarbene Product unterscheidet sich aber in seinen Eigenschaften von dem rothen durch Säure gebildeten Producte von gleicher Zusammensetzung.

Wird ein durch Kali gewonnenes Product mit Salzsäure und Alkohol in der Wärme behandelt, so bildet sich der Aether $C_{56}H_{24}O_{20}$ ebenso daraus, wie er sich durch Behandlung des Gerbstoffes mit Salzsäure und Alkohol bildet. Auch die durch Behandeln des Gerbstoffes mit Salzsäure oder Schwefelsäure in wässeriger Lösung erhaltenen, rothen Pro-

Digitized by Google

ducte geben mit Salzsäure und Alkohol erhitzt, den Aether $C_{56}H_{24}O_{20}$, von dem eine in Alkohol lösliche Modification existirt, die sich stets neben der in Alkohol unlöslichen bildet.

Ich lasse hier einige Analysen dieses Aethers folgen, die mit beiden Modificationen des Aethers angestellt wurden.

		Ber.	Gef.		
C 56 =	336	64,62	64,57	64,42	64,56
H 24 =	24	4,62	4,74	4,68	4,67
O 20 =	160	30,76	30,69	30,90	30,77
	520	100,00	100,00	100,00	100,00

Um diesen Aether trocken zu erhalten, bedarf es einer Temperatur von wenigstens 110° C. Das Trocknen erfordert mindestens sechs Stunden Zeit. Wird bei einer niedrigeren Temperatur als 110° C. getrocknet, oder das Trocknen bei dieser, oder einer etwas höheren Temperatur nur ein paar Stunden fortgesetzt, so enthält der Aether noch etwas Wasser, wie die folgenden Analysen zeigen.

		Ber.	Gef.		
C 56 =	336	63,52	63,43	63,52	63,47
H 25 =	25	4,72	4,58	4,75	4,82
O 21 =	168	31,76	31,99	31,73	31,71
	529	100,00	100,00	100,00	100,00

		Ber.	Gef.	
C 56 =	336	64,06	64,15	64,05
H 24,5 =	24,5	4,67	4,80	4,80
O 20,5 =	164,0	31,27	31,05	31,15
	524,5	100,00	100,00	100,00

Wird der Aether, gleichviel, ob die in Alkohol lösliche oder nicht lösliche Modification, mit Kalilauge in einer Atmosphäre von Wasserstoff gekocht, so entweicht mit den Wasserdämpfen gleichzeitig Alkohol und die Kalilösung in Wasserstoff erkaltet, giebt mit Schwefelsäure versetzt den rehfarbenen Niederschlag des Körpers, den man auch aus den rothen Körpern auf dieselbe Weise erhält, die durch Säuren in der Wärme aus wässerigen Gerbstofflösungen entstehen.

Zwei solche Producte wurden bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet, zur Analyse verwendet.

Digitized by Google

		Ber.	Gef.	
C 52	= 312	61,72	61,73	61,84
H 21,5	= 21,5	4,25	4,09	4,09
O 21,5	= 172,0	34,03	34,18	34,07
	505,5	100,00	100,00	100,00

Bei höherer Temperatur getrocknet, würde die Substanz noch 1,5 HO verloren haben.

Es ist schon früher erwähnt worden, dass diese rehfarbene Substanz, die sich bei der Behandlung der rothen Dehydratisirungsproducte des Gerbstoffes mit Kalilösung in der Siedhitze bildet, sich in alkalischer Lösung bei Luftzutritt sehr schnell oxydirt. Die braungelben Lösungen werden dabei schnell, von der Oberfläche aus dunkelroth gefärbt. Eine solche 36 Stunden lang in einem flachen Gefässe der Luft ausgesetzte, dunkelroth gewordene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure zersetzt. Es schieden sich Flocken von der Farbe des Manganoxydhydrates ab, während die Flüssigkeit blass weingelb erschien. Die Flocken wurden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und bei 116° C. im Kohlensäurestrom getrocknet. (Im Filtrate sind nur Spuren organischer Substanz enthalten.)

0,289 gaben 0,6307 Kohlensäure und 0,1079 Wasser.

		Ber.	Gef.
C 52	= 312	59,54	59,52
H 20	= 20	3,82	4,15
O 24	= 192	36,64	36,33
	524	100,00	100,00

Die in der Kalilauge gelöste Substanz = $C_{52}H_{20}O_{20}$ hat daher 4O aus der Luft aufgenommen, um in $C_{52}H_{20}O_{24}$ überzugehen.

Die rothen Producte, welche durch Wasserentziehung aus dem Gerbstoffe entstehen, werden durch reducirende Substanzen leicht angegriffen und in wenig gefärbte Producte verwandelt, die im reinsten Zustande wahrscheinlich vollkommen weiss erscheinen würden.

Das rothe Product, von dem ein Theil zur Analyse p. 354 gedient hatte, wurde frisch bereitet und noch feucht mit einer concentrirten Lösung von doppelt schwefligsaurem Natron zum Sieden erhitzt. Die rothe Substanz löste sich zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten blass fleisch-

Digitized by Google

farbene Flocken sich abschieden, die auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei nahe 100° C. im Vacuo getrocknet wurden.

		Ber.	Gef.
C 52	= 312	59,88	59,82
H 25	= 25	4,80	4,85
O 23	= 184	35,32	35,33
	521	100,00	100,00

$C_{52}H_{24}O_{22} = C_{52}H_{22}O_{22} + 2H$, die unter gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Natron aus 2HO aufgenommen wurden.

Eine Lösung von Gerbstoff in Alkohol wurde mit Salzsäure versetzt, im Wasserbade erhitzt, von den wenigen ausgeschiedenen, dunkelrothen Flocken die prachtvoll kirschrothe Lösung abfiltrirt und Stücke von Zink hineingestellt, die mit Platindraht umwickelt waren. Von Zeit zu Zeit wurde etwas Salzsäure zugefügt. Nach 18stündigem ruhigen Stehen war die Flüssigkeit in dünnen Schichten goldgelb. Sie wurde filtrirt und mit viel Wasser vermischt, wodurch ein reichlicher, flockiger Niederschlag von blasser Fleischfarbe entstand. Er wurde mit Wasser gewaschen, zuerst im Vacuo über Schwefelsäure und dann bei 103° C. in einem Kohlensäurestrom getrocknet.

		Ber.	Gef.
C 52	= 312	61,87	61,71
H 25	= 25	4,95	5,13
O 21	= 168	33,27	33,16
	505	100,00	100,00

Rechnet man 1HO, welches bei 103° C. noch nicht ausgetrieben wurde, ab, so ist der Körper entstanden nach dem Schema $C_{52}H_{22}O_{22} + H_4 = C_{52}H_{24}O_{20} + 2HO$ oder $C_{52}H_{20}O_{20}$ hat H_4 direct aufgenommen.

Wird Gerbstoff mit Kalihydrat geschmolzen, so zerfällt er in Phloroglucin und Protocatechusäure. Zweckmässiger verwendet man zum Schmelzen mit Kalihydrat das rothe Product, welches entsteht, wenn eine wässerige Lösung des Gerbstoffes mit Salzsäure vermischt, längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wird. Wird das Schmelzen vorgenommen, so nimmt man einen Theil des rothen Körpers und drei Theile

Digitized by Google

von Kalihydrat und etwas Wasser und erhitzt in einem geräumigen Silbertiegel. Es entwickelt sich zuletzt Wasserstoff. Ist das Schmelzen in entsprechender Weise zu Ende geführt worden, so erstarrt die geschmolzene Masse zu einem Kuchen von Krystallen. Nach dem Erkalten der Masse, das man durch Einsenken des Tiegels in kaltes Wasser möglichst beschleunigt, wirft man denselben in ein Gefäss, in dem sich mit Wasser verdünnte Schwefelsäure befindet. Man filtrirt die schwach aber deutlich sauer reagirende Flüssigkeit von einigen dunkelbraunen Flocken ab, und schüttelt sie zu wiederholten Malen mit Aether, welcher neben Spuren einer amorphen, gelben Substanz das Phloroglucin und die Säure löst, welche den ganz unpassenden Namen der Protocatechusäure führt. Der Aether wird im Wasserbade der Destillation unterworfen. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, durch Destillation im Vacuo von Essigsäure gereinigt und der Rückstand in Wasser gelöst durch Bleizuckerlösung gefällt. Der Bleiniederschlag mit dem ersten Bleisalze vereinigt, wird in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei durch ein Filter getrennte Flüssigkeit wird über Schwefelsäure im Vacuo verdunstet. Es krystallisirt die sogenannte Protocatechusäure heraus. Die vom Bleisalz dieser Säure abfiltrirte Flüssigkeit, welche das Phloroglucin enthält, wird mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, durch ein Filter vom Schwefelblei getrennt und im Wasserbade eingeengt. Man setzt hierauf der concentrirten Lösung des Phloroglucin etwas kohlensaures Natron zu und schüttelt mit Aether, bis alles Phloroglucin ausgezogen ist, welches nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibt und aus einer Lösung in Wasser in wohlausgebildeten Krystallen erhalten wird. Ich habe den Eigenschaften des Phloroglucin und der Protocatechusäure, wie sie von Prof. Hlasiwetz beschrieben wurden, nichts hinzuzufügen, als dass es ein ganz bestimmtes Verhältniss giebt, bei welchem Eisenchloridlösung und Phloroglucin eine intensiv violette Färbung geben, die nicht in dieser Weise eintritt, wenn der eine oder andere Körper in grösserer Menge zugegen

Digitized by Google

ist. Ich lasse hier die Analysen der sogenannten Protocatechusäure und des Phloroglucin folgen, die zum Ueberfluss angestellt wurden, um die Identität der Schmelzproducte mit diesen beiden Stoffen festzustellen.

		Ber.	Gef.
C 14 =	84	54,54	54,35
H 6 =	6	3,90	4,05
O 8 =	64	41,56	41,60
	154	100,00	100,00

		Ber.	Gef.
C 12 =	72	57,14	57,21
H 6 =	6	4,76	4,98
O 6 =	48	38,10	37,81
	126	100,00	100,00

Der Wasserverlust beim Trocknen berechnet zu 22,2 p.C. ist nach dem angeführten Versuche zu 22,14 p.C. gefunden.

Die Spaltung des Gerbstoffes geht daher nach dem Schema vor sich:

$$C_{52}H_{24}O_{24} + 4O = 2(C_{12}H_6O_6) + 2(C_{14}H_6O_8).$$

Die Spaltung des rothen durch Wasserentziehung aus dem Gerbstoff erhaltenen Productes dagegen nach dem Schema:

$$C_{52}H_{22}O_{22} + 2HO + 4O = 2(C_{12}H_6O_6 + 2(C_{14}H_6O_8).$$

Die Resultate der bis jetzt angegebenen Versuche lassen sich somit kurz zusammenfassen.

1) Der Gerbstoff, der in beinahe allen Theilen von *Aesculus Hippocastanum* sich findet, ist der Formel $C_{52}H_{24}O_{24}$ entsprechend zusammengesetzt.

2) Durch Behandlung mit doppelt chromsaurem Kali geht dieser Gerbstoff unter Verlust von H_2 und Aufnahme von O_2 in eine Substanz über, welche der Formel $C_{52}H_{22}O_{26}$ in ihrer Zusammensetzung entspricht.

3) Der Gerbstoff mit Mineralsäuren in verdünntem Zustande bei höherer Temperatur in Berührung verliert Sauerstoff und Wasserstoff in der Form von Wasser und es entstehen zwei Körper, deren Zusammensetzung durch die Formeln $C_{52}H_{22}O_{22}$ und $C_{52}H_{20}O_{20}$ ausgedrückt wird.

4) Der Gerbstoff wird durch blosses Erhitzen bei Ausschluss der Luft in ein Anhydrid übergeführt ($= C_{52}H_{22}O_{22}$),

Digitized by Google

das durch blosses Kochen mit Wasser wieder in den ursprünglichen Gerbstoff übergeht.

5) Der Gerbstoff oder die rothen Entwässerungsproducte desselben werden durch schmelzendes Kali in sogenannte Protocatechusäure und Phloroglucin zerlegt.

Zum Schlusse will ich hier noch zweier Substanzen Erwähnung thun, welche mit dem Gerbstoff in nächstem Zusammenhange stehen.

Ich habe schon früher einer Säure erwähnt, die ich Capsulaescinsäure genannt habe, da ich sie in den Fruchtschalen aufgefunden habe, die im Jahre 1855 gesammelt wurden. In den drei früheren Jahren, sowie in den folgenden elf Jahren war von dieser Säure in den Fruchtschalen nichts zu finden. Ich gebe hier kurz die Bereitungsweise dieser Säure, die zu ihrer Auffindung geführt hatte. Die Fruchtschalen wurden zerquetscht und mit Weingeist von 36° B. ausgekocht. Das concentrirte, bräunlich gefärbte, durch Leinwand colirte Decoct erstarrte beim Erkalten zu einer zitternden Gallerte. Nach zwölf Stunden wurde die Masse auf ein Leinwandfilter gebracht. Die abgetropfte Flüssigkeit wurde im Wasserbade der Destillation unterworfen. Der Destillationsrückstand, welcher das Aussehen eines Seifenleims hatte, wurde mit Wasser vermischt, bis 50° C. erwärmt und mit Bleizuckerlösung versetzt. Der dadurch entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter mit Wasser gewaschen, mit verdünnter Essigsäure digerirt und die entstandene Lösung von dem ungelöst gebliebenen Antheil durch Filtriren geschieden. Der auf dem Filter gebliebene bräunlichgraue Niederschlag in Wasser vertheilt, wurde durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die Flüssigkeit vom Schwefelblei durch ein Filter getrennt und nochmals mit Bleizuckerlösung gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wurde mit Weingeist von 36° B. ausgekocht, mit Weingeist ausgewaschen und dann unter Weingeist mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Verdunsten farblose Krystalle, die sich ohne Veränderung aus verdünnter heisser Salzsäure umkrystallisiren, liessen ohne Zersetzung sublimirt werden konnten und in wässe-

Digitized by Google

riger Lösung mit Eisenchlorid versetzt, eine dunkel grünlichblaue Flüssigkeit gaben. Die Krystalle in Kalilauge gelöst und zum Sieden erhitzt, gaben eine Flüssigkeit, die in ihrem Verhalten ganz einer Lösung von Gallussäure in Kali glich.

Die Zusammensetzung der bei 100° C. im Vacuo getrockneten Säure ergab sich, wie folgt:

		Ber.	Gef.	
C 26	= 156	52,70	52,42	52,44
H 12	= 12	4,05	4,01	3,95
O 16	= 128	43,25	43,57	43,61
	296	100,00	100,00	100,00

nach Abzug der Asche berechnet

C	= 52,69	52,71
H	= 4,03	3,98
O	= 43,28	43,31

Es spricht Vieles dafür, dass diese Säure, welche mit der dreifach acetylirten Gallussäure gleich zusammengesetzt ist, eine Phloroglucinverbindung der Gallussäure ist. Die nahe Beziehung zum Kastaniengerbstoff wäre dann leicht verständlich. Eine nähere Untersuchung war aus Mangel an Material unmöglich.

Mit dem Gerbstoff, von dem bisher die Rede war, steht ein anderer Gerbstoff in nächstem Zusammenhange, der sich in den kleinen Blättchen der Rosskastanie findet, so lange diese noch ganz in den Blattknospen eingeschlossen sind. Er hat mit dem bis jetzt besprochenem Gerbstoff grosse Aehnlichkeit in allen Eigenschaften. Wenn die Knospen sich entfalten und die jungen Blätter an das Licht kommen, ist dieser zweite Gerbstoff noch neben dem Andern in kleiner Menge vorhanden. Einige Stunden nach der Entfaltung der Knospen habe ich ihn in den jungen Blättern nicht mehr gefunden. Es ist mit viel Mühe und Zeitaufwand verbunden, die kleinen, noch in den Knospen eingeschlossenen Blättchen von den Deckblättern zu befreien, um sich eine hinreichende Menge Material zu verschaffen. Die Blättchen selbst machen dem Gewichte nach den kleineren Theil der Knospen aus und enthalten obendrein eine äusserst geringe Menge von löslichen Bestandtheilen. Es war unter diesen Verhältnissen nicht

Digitized by Google

möglich, so viel Material zu gewinnen, als zu einer ausgedehnten Untersuchung nothwendig gewesen wäre.

Der weingeistige Auszug der Blättchen wurde mit weingeistiger Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit essigsäurehaltendem Wasser digerirt. Die Lösung wurde von dem ungelösten Antheile durch ein Filter getrennt und das Filtrat mit Bleiessig gefällt. Dieser Niederschlag, mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, giebt nach Entfernung des Schwefelbleies eine weingelbe Flüssigkeit, die im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet, einen amorphen, stark adstringirend schmeckenden, röthlichbräunlichen, spröden Rückstand lässt. Die Säure war, so dargestellt, sicher nicht vollkommen rein, aber doch dem Zustande der Reinheit nahe.

		Ber.	Gef.
C 52 =	312	55,52	55,23
H 26 =	26	4,63	4,75
O 28 =	224	39,85	40,02
	562	100,00	100,00

Aus einer Quantität von Blättern, die eben aus den Knospen hervorgebrochen waren, wurde durch fractionirtes Fällen eines weingeistigen Auszuges mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung eine Anzahl von Bleisalzen erhalten, die zum Theil den eben in Rede stehenden Gerbstoff, zum Theil den früher besprochenen Gerbstoff $C_{52}H_{24}O_{24}$ enthielten. Auch eine äusserst kleine Menge eines dritten, ähnlichen Körpers war darin enthalten, der sich von den zwei Vorhergehenden dadurch unterscheidet, dass seine wässerige Lösung mit Salzsäure zum Sieden erhitzt, weisse Flocken ausscheidet. Eine Portion der gefällten Bleisalze wurde nach der andern mit Essigsäure und Wasser digerirt, von dem Ungelösten abfiltrirt und mit Bleiessig gefällt, die Bleiessigniederschläge in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von den Schwefelbleiportionen abfiltrirten Flüssigkeiten wurden im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet, bis sie sehr concentrirte Lösungen darstellten. Diese wurden mit concentrirter Salzsäure versetzt, die dadurch gefällten Flocken von den Mutterlaugen getrennt, über Schwefelsäure und Kalkhydrat in's Vacuum gestellt und die abfiltrirten, stark sauren Mutter-

Digitized by Google

laugen zum Sieden erhitzt. Auf diese Art wurde aus einer Fraction der obige Körper abgeschieden. Bei 100° C. im Vacuo getrocknet, zeigte er folgende Zusammensetzung:

0,2757 gaben 0,58 Kohlensäure und 0,1115 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgender Formel:

		Ber.	Gef.
C 52	= 312	57,35	57,37
H 24	= 24	4,41	4,49
O 26	= 208	38,24	38,14
	544	100,00	100,00

Die bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuo getrocknete Substanz $C_{52}H_{26}O_{28}$ hat bei 100° C. getrocknet 2HO abgegeben. $C_{52}H_{26}O_{28} = C_{52}H_{24}O_{26} + 2HO$.

Durch Erhitzen der salzsauren Flüssigkeit, aus welcher diese Substanz gefällt worden war, entstand ein mennigrother Niederschlag, der bei 100° C. im Vacuo getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigte.

0,112 gaben 0,2443 Kohlensäure und 0,0405 Wasser.

		Ber.	Gef.
C 52	= 312	59,32	59,49
H 22	= 22	4,18	4,02
O 24	= 192	36,50	36,49
	526	100,00	100,00

Die Entstehung dieses Körpers aus dem entsprechenden Gerbstoffe beruht also gleichfalls auf einer Wasserentziehung. Der Uebergang dieses in den jungen Blättern enthaltenen Gerbstoffes, den man Phyllaescitannin nennen könnte, in den Gerbstoff $C_{52}H_{24}O_{24}$ würde durch Austritt von zwei Atomen Sauerstoff unter Einwirkung des Lichtes vor sich gehen. $C_{52}H_{24}O_{26} - 2O = C_{52}H_{24}O_{24}$.

Auf die Beziehungen des Gerbstoffes zum Aesculin, Fraxin und Quercitrin u. s. w. werde ich später noch ausführlicher zurückkommen.

Zum Schlusse erwähne ich nur noch, dass die Untersuchung, deren Resultate hier vorliegen, vor 15 Jahren begonnen wurde und mit unvermeidlichen Unterbrechungen bis jetzt fortgesetzt worden ist. Während der ersten Jahre hat Herr A. Kawalier sich an der Arbeit durch Ausführung vieler Elementaranalysen betheiligt. Die von ihm ausgeführten Analysen sind mit einem K bezeichnet. Herr Kawa-

Digitized by Google

lier hat die Substanzen mit chromsaurem Blei verbrannt, stets war eine Lage Kupferoxyd in der Röhre vorgelegt. Die übrigen Analysen sind von mir ausgeführt. Sie sind mit Kupferoxyd gemacht und in einem Strom von Sauerstoffgas beendigt. Die Substanz ist dabei in einem Schiffchen befindlich, je nach der Natur des zu verbrennenden Körpers entweder für sich, oder mit einer die Verbrennung befördernden Substanz gemengt.

XLV.

Ueber die Paraoxybenzoësäure.

Von

L. Barth.

(A. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. zu Wien. 1866.)

Vor einiger Zeit habe ich beschrieben, wie das Tyrosin unter dem Einflusse des schmelzenden Kali, Paraoxybenzoësäure und Essigsäure liefert*). An dieses Ergebniss knüpfte ich die Erwartung, es werde, wenn man von der Paraoxybenzoësäure ausgeht, die Synthese des Tyrosins möglich sein.

Konnte man aus der durch Saytzeff entdeckten Ueberführung der Anissäure in Paraoxybenzoësäure auch bereits einen Schluss auf die Constitution der letzteren Säure ziehen, so waren doch die meisten ihrer näheren Verhältnisse noch zu untersuchen und ich hatte mir vorgesetzt, diese Untersuchung auszuführen, um dadurch zu dem Ziele einer künstlichen Darstellung des Tyrosins zu gelangen. Ich begann meine Versuche im November v. J. Von anderen Berufsarbeiten öfters unterbrochen, schritten sie nicht schnell vorwärts. Jedoch hatte ich bis zum Mai die Thatsachen kennen gelernt, die in einer vorläufigen Notiz der kaiserlichen Akademie vom 7. Juni d. J. angezeigt sind**). Mit dieser Notiz wollte ich mir den Anspruch wahren,

*) Dies. Journ. 97, 441.

**) Dr. Barth studirte einige Derivate der Paraoxybenzoësäure, die aus der Behandlung derselben mit Jodäthyl, durch Aetherificiren, durch Nitriren, Amidiren und Bromiren hervorgehen und fand endlich, dass man die Paraoxybenzoësäure in Protocatechusäure künstlich überführen kann.

Digitized by Google

die Untersuchung fortzusetzen, wenn es inzwischen eingetretene hindernde Umstände gestatten würden.

Erst seit drei Wochen ist mir diess möglich geworden. Unterdessen sind nun einige Publicationen erschienen, die die Paraoxybenzoësäure gleichfalls zum Gegenstande hatten. Gräbe stellte den Paraoxybenzoësäure-Aether dar und untersuchte das Verhalten der Säure zu Chlor- und Jodwasserstoff. (Ann. d. Chem. **139**, 145; dies. Journ. **100**, 180). Ladenburg und Fitz beschrieben gleichfalls die Methyl- und Aethylparaoxybenzoësäure und ihre Verbindungen, sowie die Reaction zwischen Paraoxybenzoësäure und Phosphorsuperchlorid. Endlich erwähnt Prof. Beilstein in einem Briefe an Prof. Hlasiwetz, dass er die Paranitrooxybenzoësäure in den Kreis seiner Untersuchungen über die isomeren Nitrobenzoësäuren gezogen habe.

Um nun jeder Collision meiner Untersuchungen mit denen anderer auszuweichen, sehe ich mich veranlasst, das, was mir bisher bekannt geworden ist, kurz mitzutheilen und ich behalte mir nur vor, in der Richtung weiter zu arbeiten, die am Schlusse dieser Zeilen angeführt ist.

Basisch-paraoxybenzoësaure Salze.

Ladenburg erwähnt (Zeitschr. f. Chem. II. 325) eines basischen Kaliumsalzes, welches er mit überschüssiger concentrirter Kalilauge aus der Paraoxybenzoësäure erhalten hat.

Er bemerkt übrigens, es sei schwierig, dasselbe in reinem Zustande zu erhalten und hat seine Existenz nur durch die Reaction zwischen diesem Salze und Jodmethyl erschlossen, wobei sich Methylparaoxybenzoësäure-Methyläther bildet. Viel leichter erhält man im Zustande der Reinheit das basische Baryumsalz, wenn man das Verfahren befolgt, welches Piria zur Darstellung der basischen Salze der Salicylsäure mitgetheilt hat.

Man stellt zuerst durch Absättigen mit kohlensaurem Baryum eine Lösung des sauren Salzes dar und setzt zu diesem eine heisse Lösung von Aetzbaryt. Es fällt das basische Salz $C_7H_4BaO_3$ sofort als sandiges, in kaltem Wasser fast unlösliches Krystallpulver heraus.

Digitized by Google

	$C_7H_4BaO_3$	Gef.
C	= 30,7	30,2
H	= 1,5	1,8
Ba	= 50,2	50,6

	$C_7H_4BaO_3 + 1^1/_2H_2O$	Gef.
H_2O	= 9,0	9,2

Das in derselben Weise mittelst einer Lösung von Aetzkalk in Zuckerwasser dargestellte Calciumsalz hat ähnliche Eigenschaften wie das Baryumsalz, allein die Analyse zeigte, dass es nicht frei war von Beimischung des sauren Salzes.

Nitroparaoxybenzoësäuren entstehen schnell durch Auflösen der Paraoxybenzoësäure in warmer Salpetersäure von verschiedener Concentration.

Mit einer Säure von 1,40 spec. Gewicht wurden schnell krystallisirende gelbliche Nadeln erhalten, die aus Wasser, worin sie sich mit goldgelber Farbe lösen, umkrystallisirt, sternförmig verwachsen, wieder anschossen. An Luft und Licht liegend, färbt sich die ursprünglich ganz schwachgelbe Verbindung citronengelb.

Sie ist im Wesentlichen die Dinitrosäure. Die Zahlen wiesen eine Beimischung von einfach nitrirter Verbindung auf.

Diese letztere ist leichter rein zu erhalten, wenn man die vorhin erwähnte Salpetersäure mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt anwendet. Aus der warm bereiteten gelben Lösung fallen schnell fleischrothe Kryställchen heraus, die umkrystallisirt unter dem Mikroskope sichelförmig gekrümmte Formen zeigen.

	$C_7(H_5NO_2)O_3$	Gef.
C	= 45,9	46,3
H	= 2,7	2,9

Beide Nitrosäuren geben mit Zinn in Salzsäure reducirt, schnell Krystalle von Doppelverbindungen der salzsauren Amidosäuren mit Chlorzinn.

Paraoxybenzoësaures Aethyl $C_7(H_5C_2H_5)O_3$ erhielt ich zuerst, als ich einen Versuch machte, die Paraoxybenzoësäure durch die Einwirkung von concentrirter alkoholischer Jodlösung im zugeschmolzenen Rohre zu jodiren. Das erhaltene Jodproduct gedachte ich nach der Gleichung

Digitized by Google

$$\underbrace{C_7H_5JO_3}_{\text{Jodparaoxybenzoësäure}} + \underbrace{C_2H_7N}_{\text{Aethylamin}} = \underbrace{C_9H_{11}NO_3}_{\text{Tyrosin (?)}} + HJ$$

zu zersetzen.

Statt eines Jodproductes hatte sich paraoxybenzoësaures Aethyl gebildet, offenbar durch zuvor entstandene Jodwasserstoffsäure.

Nach dieser Beobachtung liess ich Salzsäuregas auf alkoholische Paraoxybenzoësäure-Lösung einwirken und fand dasselbe, was Gräbe inzwischen beschrieben hat. (Ann. d. Chem. **139**, 146; dies. Journ. **100**, 180.)

Ich dampfte auf dem Wasserbade ein und reinigte den Aether durch Destillation und Umkrystallisiren des erstarrten Destillats aus verdünntem Weingeist. Einen „schwach ätherischen Geruch", den Gräbe angiebt, hatte mein Präparat nicht. Es waren völlig farb- und geruchlose, kurze, säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems, vom Schmelzpunkte 113°.

	$C_7H_5(C_2H_5)O_3$	Gef.	
C =	65,1	64,9	65,0
H =	6,0	6,2	6,1

Nitroderivate des paraoxybenzoësauren Aethyls.

Sie entsprechen denen der freien Paraoxybenzoësäure und entstehen in derselben Weise und ebenso leicht wie diese.

Löst man den Aether in concentrirter Salpetersäure, so scheiden sich beim Erkalten strahlig-fadenförmige Krystalle der Dinitroverbindung aus. Versetzt man überdies mit Wasser, so fällt ein anderer Theil als schweres gelbes, bald warzig krystallisirendes Oel heraus. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erscheint die Verbindung in fast farblosen, sehr leichten Nadeln, die beim Reiben stark elektrisch werden. Zur Darstellung des *mononitroparaoxybenzoësauren Aethyls* verwendet man die verdünnte Säure von dem früher angegebenen Gehalte, reibt den Aether damit in einer Schale zusammen und erhitzt, bis das neue Product sich als Oel abscheidet. Nach dem Auskühlen krystallisirt dieses und wird aus schwachem Alkohol umkrystallisirt.

Digitized by Google

$C_7(H_4C_2H_5NO_2)O_3$			Gef.
C	=	51,2	51,1
H	=	4,3	4,4
N	=	6,6	7,0

Beide Nitroverbindungen sind wie die der freien Paraoxybenzoësäure wasserfrei. Die nitrirten Aether schmelzen schon unter 100° und erstarren dann wieder krystallinisch.

Der einfach nitrirte Aether wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt. Das Reductionsproduct musste die Formel des Tyrosins haben.

$$C_7(H_4C_2H_5NO_2)O_3 + 6H = C_9H_{11}NO_3 = 2H_2O.$$

Die Einwirkung ist sehr lebhaft. Man erhält eine klare, gelblich gefärbte Lösung, die bald krystallisirt.

Zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure wurde im Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und filtrirt. Die Flüssigkeit passend concentrirt, giebt die salzsaure Verbindung von der Formel

$$C_9H_{11}NO_3 + HCl.$$

Sie bestand aus hübschen farblosen Blättchen und zeigte als eigenthümliche Reaction noch in sehr verdünnter Lösung eine blutrothe Färbung mit Eisenchlorid.

Das salzsaure Tyrosin zeigt eine solche nicht und die neue Verbindung, offenbar salzsaures amidoparaoxybenzoësaures Aethyl, ist darum nur isomer mit diesem.

$C_7(H_4C_2H_5NH_2)O_3 + HCl$			Gef.
C	=	49,7	49,0
H	=	5,5	5,7
N	=	6,4	—
Cl	=	16,3	16,9

$C_7(H_4C_2H_5NH_2)O_3 + HCl + {}^1/_2H_2O$			Gef.
H_2O	=	4,0	4,0

Die Darstellung des freien amidoparaoxybenzoësauren Aethyls scheiterte an seiner grossen Zersetzlichkeit.

Aus den Mutterlaugen dieser salzsauren Verbindung erhält man meistens, besonders auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, Krystalle einer zweiten Verbindung, die nichts anderes sind, als salzsaure Amidoparaoxybenzoësäure, die auch aus

Digitized by Google

der Nitroparaoxybenzoësäure wie oben erwähnt, dargestellt worden war. Offenbar wird bei der Reaction ein Theil der Aethylverbindung zersetzt.

Aus der salzsauren Amidoparaoxybenzoësäure erhält man sehr leicht die entsprechende schwefelsaure durch directen Zusatz von Schwefelsäure zu ihrer Lösung. Ist diese nicht zu verdünnt, so erstarrt meistens das Ganze schnell zu einem Brei feiner Nadeln. Die neue Verbindung ist ausgezeichnet durch eine prachtvoll dunkel kirschrothe Färbung, wenn sie in der Kälte mit concentrirter Salpetersäure übergossen wird.

Aus der schwefelsauren Verbindung wurde noch die freie Amidosäure dargestellt. Es wurde in Wasser gelöst, die Schwefelsäure mit Barythydrat und der überschüssige Baryt mit kohlensaurem Ammon gefällt, filtrirt und eingedampft.

Zunächst wurden noch etwas braungefärbte, feine Nadeln erhalten. Die Lösung derselben mit essigsaurem Blei versetzt, gab dunkle Flocken, die abfiltrirt wurden.

Aus dem Filtrate krystallisirte ein Bleisalz der Amidosäure, aus welchem durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff die reine Substanz erhalten wurde. Sie erschien in hübschen Nadeln, die unter dem Mikroskope als hexagonale Scalenoëder mit häufig gekrümmten Flächen erschienen. Die sehr zur Zersetzung geneigte Substanz gab, obwohl etwas gefärbt, doch die von der Formel $C_7(H_5NH_2)O_3 + {}^1/_2H_2O$ verlangten Zahlen *).

$C_7(H_5NH_2)O_3 + {}^1/_2H_2O$		Gef.
C	= 51,9	52,2
H	= 4,9	5,3

Bromparaoxybenzoësaures Aethyl. $C_7(H_3Br_2C_2H_5)O_3$.

Paraoxybenzoësaures Aethyl wird in Alkohol aufgelöst und mit siedendem Wasser so weit verdünnt, bis eben eine Trübung entstehen will. Sofort bringt man gesättigtes Bromwasser hinzu, bis ein kleiner Ueberschuss desselben an der gelblichen Farbe der Flüssigkeit erkennbar ist.

Die bromirte Verbindung fällt in voluminösen, weissen

*) Der Körper zersetzt sich schon etwas bei 100° und konnte daher auch nicht wasserfrei erhalten werden.

Digitized by Google

Flocken heraus, die mit Wasser abgewaschen und aus ganz verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Feine, kurze, glänzende Nadeln.

$\overbrace{C_7(H_3Br_2C_3H_5O)_3}$

		Gef.
C	= 33,3	33,5
H	= 2,5	2,9
Br	= 49,4	49,8

Jodparaoxybenzoësäure.

Da die directe Einwirkung von Jod auf Paraoxybenzoësäure kein jodirtes Product geliefert hatte, so wurde versucht, dieses letztere durch Behandlung der Paraoxybenzoësäure mit jodsaurem Kalium und Schwefelsäure darzustellen.

Ein Theil der Säure wurde mit zwei Theilen jodsaurem Kalium und der entsprechenden Menge Schwefelsäure in Röhren bis auf 100° erhitzt. Bald tritt eine Reaction ein. Die Masse wird dunkel von ausgeschiedenem Jod, es entwickelt sich Gas und bildet sich ein harzartiger Körper, der bald in Klumpen zusammenbackt. Ich fand später, dass man die Reaction ohne allen Druck in einem kleinen Kölbchen im Wasserbade zu Ende führen kann.

Am Ende der Operation, wenn die Gasentwicklung aufgehört und die Flüssigkeit eine hellbraune Farbe angenommen hat, schwimmt das ausgeschiedene harzige Product meistens an der Oberfläche. Es ist spröde, kann mit Wasser zu einem Schlamme zerrieben und mit wässeriger schwefliger Säure vom überschüssigen Jod befreit werden. Es löste sich in Kalilauge und fiel auf Zusatz von Salzsäure in Flocken wieder heraus, die ausgewaschen und in Alkohol gelöst wurden. Es ist sehr schwierig, deutliche Krystalle zu erhalten. Meistens resultirt eine braune, undeutlich krystallinische Masse, von deren Analyse man abstehen musste.

Ich benutzte den Körper aber doch im Sinne einer früher angegebenen Gleichung, zu einer Zersetzung mit überschüssigem Aethylamin, welches ich in einer zugeschmolzenen Röhre bei 130—140° darauf einwirken liess.

Das Resultat war ein negatives und es war nicht möglich, Tyrosin nachzuweisen.

Digitized by Google

Dass er nichts destoweniger im Wesentlichen aus Jodparaoxybenzoësäure besteht, kann man aus dem Producte schliessen, das er bei der Oxydation mit schmelzendem Kali liefert.

Mit dem 4- bis 5fachen Gewichte Kalihydrat so lange erhitzt, bis die Masse homogen geworden ist und nicht mehr schäumt, dann mit Schwefelsäure abgesättigt und mit Aether ausgezogen, erhält man nach dem Abdestilliren des Aethers braun gefärbte Krystalle, die von den Mutterlaugen getrennt, in Wasser aufgelöst und durch Bleizucker in ein Bleisalz verwandelt wurden. Dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt, lieferte Krystalle, die leicht als *Protocatechusäure* zu erkennen waren.

Ihre Zusammensetzung wurde durch die Analyse controlirt.

$$C_7H_5JO_3 + KHO = C_7H_6O_4 + KJ$$

	$C_7H_6O_4$	Gef.
C =	54,5	54,8
H =	3,9	4,1

	$C_7H_6O_4 + H_2O$	Gef.
H_2O =	10,5	10,4

Zu erwähnen ist noch, dass sich neben der Protocatechusäure ein wegen seiner verhältnissmässig kleinen Menge nicht näher untersuchbarer amorpher, gelatinöser Körper bildet, der mit Eisenchlorid eine violette, dann grün werdende Färbung giebt. Vielleicht verdankt er seine Entstehung einer Beimischung von Bijodparaoxybenzoësäure und ist eine der Gallussäure ähnliche Verbindung.

Paraoxybenzoësäure und Phosphorsuperchlorid.

Die Erscheinungen, welche ich bei Einwirkung dieser beiden Substanzen (1 Mol. Säure auf 2 Mol. PCl_5) auf einander beobachtet habe, entsprechen der Beschreibung derselben Reaction von Ladenburg und Fitz. Das Hauptproduct war ein farbloses Oel, von welchem dieselben angeben, dass es mit Wasser in Salzsäure und Monochlordracylsäure zerfalle. Ich meinestheils fand, dass, wenn man dieses Oel auf einer Schale unter einer Glocke durch Wasserdampf bei gewöhnlicher

Digitized by Google

Temperatur sich zersetzen lässt, es eine weisse, krümliche Krystallmasse giebt, die mit Wasser ausgewaschen, an dieses eine phosphorhaltige Säure abgiebt, welche mit Aether ausgeschüttelt werden kann und in der Paraoxybenzoësäure präformirt enthalten zu sein scheint. Fällt man ihre wässerige Lösung durch Ammoniak und schwefelsaures Magnesium, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether, so nimmt der Aether eine nicht unbeträchtliche Menge von Paraoxybenzoësäure auf, von deren Reinheit ich mich durch die Analyse überzeugt habe.

Die ursprüngliche, mit Aether ausgezogene Säure giebt mit kohlensaurem Baryum abgesättigt, ein krystallisirtes, in Wasser lösliches Baryumsalz, phosphorhaltig, wie die freie Säure. Die Analysen von zwei Bereitungen gaben aber keine übereinstimmenden Zahlen. Wahrscheinlich lag hier ein Gemisch dieser phosphorhaltigen Säure mit Paraoxybenzoësäure vor.

Aus Mangel an dem etwas kostspieligen Materiale war ich verhindert, die Reaction in grösserem Massstabe auszuführen. Zu meinen Versuchen waren 10 Gramme verwendet worden.

Den vom Wasser nicht gelösten Körper erkannte auch ich als Monochlordracylsäure.

In diesen Tagen habe ich gefunden, dass viel schneller als durch Jodwasserstoff und fast ohne Nebenproduct die *Anissäure durch schmelzendes Kali in Paraoxybenzoësäure übergeführt werden kann.* Es genügt, einen Theil der Säure mit drei bis vier Theilen Aetzkali in wenig Wasser zu lösen, einzudampfen und bis zum Aufhören des Schäumens zu erhitzen, dann wieder zu lösen, mit Schwefelsäure anzusäuern und mit Aether auszuschütteln.

Da ich auf demselben Wege die Paraoxybenzoësäure aus dem Tyrosin erhalten habe, so liegt die Vermuthung nahe, das Tyrosin könne ebensogut ein Derivat der Anissäure als der Paraoxybenzoësäure sein, und ich behalte mir die Ausführung der Versuche vor, die darüber entscheiden könnten.

Die Richtigkeit des bereits ermittelten Verhältnisses der

Digitized by Google

Anissäure zur Paraoxybenzoësäure erhellt auch noch aus einer andern von mir angestellten Reaction. *Schmilzt man nämlich Monobromanissäure mit Kali,* (ein Theil Säure auf fünf Theile Kalihydrat) *so erhält man in derselben Weise wie aus Jodparaoxybenzoësäure mit Leichtigkeit Protocatechusäure.* Folgerichtig müsste aus einer zweifach bromirten Anissäure oder Paraoxybenzoësäure auf diesem Wege eine der Gallussäure isomere Verbindung entstehen, sowie die gewöhnliche Gallussäure sich aus Bijodsalicylsäure bildet. Eine Bibromanissäure ist nicht bekannt, ebensowenig eine Bibromparaoxybenzoësäure. Allein, wie früher gezeigt wurde, lassen sich in das paraoxybenzoësaure Aethyl zwei Atome Brom einführen und dieses Bromproduct konnte möglicher Weise die vermuthete Verbindung geben.

Der Versuch zeigte jedoch, dass auch aus diesem nur Protocatechusäure erhalten wird, wahrscheinlich, weil der Vorgang nach dem Schema verläuft:

$$\mathrm{C_7}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Br_2}\\ \mathrm{H_3}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_3} + 3\mathrm{H_2O} = \mathrm{C_7H_6O_4} + \mathrm{C_2H_4O_2} + 2\mathrm{HBr} + 2\mathrm{H}.$$

Noch bliebe der Versuch übrig, diese Zersetzungen mit den Brom- oder Jodabkömmlingen der dritten hier in Betracht kommenden Isomeren, der Oxybenzoësäure zu wiederholen. Ich werde in Kürze über das Resultat desselben berichten.

XLVI.

Kritische Bemerkungen zu Heintzel's Abhandlung*) über Triamidophenol.

Von

H. Kolbe.

Vor mehreren Jahren hat Dr. Lautemann das Verhalten der Pikrinsäure gegen Jodphosphor und Wasser untersucht**) und gefunden, dass dabei unter genau von ihm be-

*) Dies. Journ. **100**, 193 ff.

) Ann. d. Chem. **125, 1 ff.

Digitized by Google

schriebenen Umständen das Jodid eines sauerstofffreien Triammoniums entsteht: $\left.\begin{matrix}(C_{12}^{III}H_3)\\H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3J_3$, welches er Pikrammoniumjodid genannt hat.

Herr Dr. Heintzel (l. c.) hat neuerdings Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure reducirt und mit zahlreichen analytischen Belegen nachgewiesen, dass hierbei nicht Pikrammoniumchlorid, sondern die salzsaure Verbindung von Triamidophenol: $C_{12}H_3O_2,(H_2N)_3 . 3HCl$ (plus Zinnchlorid) entsteht, welches letztere sich von Lautemann's Pikramin durch den Mehrgehalt von 2 Atomen Sauerstoff unterscheidet.

Diese Beobachtung hat bei Dr. Heintzel die Vermuthung erweckt, Lautemann möge sich geirrt haben, und die von diesem als Pikrammonium-Verbindungen beschriebenen Körper seien ungeachtet der ziemlich erheblichen Differenzen in der procentischen Zusammensetzung nichts anderes als Triamidophenol-Verbindungen.

Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, hat Dr. Heintzel die Pikrinsäure auch mit Jodphosphor und Wasser behandelt, und in der That gefunden, dass sich hierbei nicht Pikrammoniumjodid, sondern gleichfalls jodwasserstoffsaures Triamidophenol bildet.

Es entsteht nun die Frage, wer von Beiden hat Recht und auf wessen Seite waltet ein Irrthum?

Wäre Lautemann's Pikrammoniumjodid mit Heintzel's jodwasserstoffsaurem Triamidophenol identisch, so würde Lautemann bei seinen Analysen $^1/_2$ p.C. Kohlenstoff und 3 p.C. Jod zu viel gefunden haben. Dazu kommt, dass die Ergebnisse aller seiner Analysen nicht nur des Pikrammoniumjodids, sondern auch der anderen Pikrammonium-Verbindungen durchweg sehr genau mit der berechneten procentischen Zusammensetzung derselben übereinstimmen, aber sehr schlecht auf die Zusammensetzung solcher Verbindungen passen, welche 2 Atome Sauerstoff mehr enthalten. Lautemann ist aber ein viel zu genauer Beobachter und ein zu exacter Experimentator, um ihm solche Fehler zutrauen zu dürfen.

Digitized by Google

Ohne noch controlirende neue Versuche über die Ursache der abweichenden Angaben Lautemann's und Heintzel's angestellt zu haben, glaube ich nach genauer Durchsicht und kritischer Vergleichung beider Arbeiten schon jetzt behaupten zu dürfen, dass Beider Beobachtungen richtig sind, dass aber Dr. Heintzel bei den Schlüssen, welche er aus seinen Versuchen auf Lautemann's Arbeit gemacht hat, sich einen Fehler hat zu Schulden kommen lassen.

Ich glaube, dass Dr. Lautemann eben so wenig wie ich, dem Dr. Heintzel zutraut, er habe so ungenau analysirt, wie letzterer von Lautemann vermuthet. Ich setze in die Richtigkeit der analytischen Belege, womit Dr. Heintzel seine schöne Arbeit reichlich ausgestattet hat, nicht den geringsten Zweifel, aber ich halte darum die Beobachtungen Lautemann's für nicht minder zuverlässig.

Wenn man den Beweis liefern will, dass die Experimentaluntersuchung eines Anderen mit Fehlern behaftet sei, und falsche Resultate ergeben habe, so hat man bei Wiederholung der Versuche, speciell bei der Darstellung der in Frage stehenden chemischen Verbindungen, *genau dasselbe* Verfahren einzuhalten, welches der Andere angewendet und wie derselbe es beschrieben hat.

Dieses ist im vorliegenden Falle von Dr. Heintzel nicht geschehen, und deshalb stimmen seine Beobachtungen mit denen Lautemann's nicht überein.

Lautemann schreibt (l. c.) für die Darstellung des Pikrammoniumjodids Folgendes vor:

Jodphosphor von bestimmten Phosphorgehalt wird mit einer heiss gesättigten Lösung von Pikrinsäure übergossen, worauf die Masse in Folge heftiger Reaction alsbald von selbst ins Sieden geräth. Wenn die anfangs hellgelbe, allmählich dunkler werdende Flüssigkeit anfängt, Phosphorwasserstoffgas zu entwickeln und wieder eine hellere Färbung angenommen hat, *wird im Kohlensäurestrom das Wasser und überschüssige Jodwasserstoffsäure abdestillirt. Nachdem die Flüssigkeit auf diese Weise hinreichend concentrirt ist, krystallisirt während des Erkaltens Pikrammoniumjodid aus.*

Dr. Heintzel hat diese Vorschrift nicht genau befolgt.

Digitized by Google

Er hat sich begnügt, die beim Uebergiessen des Jodphosphors mit heisser Pikrinsäurelösung erfolgende von reichlicher Entwickelung von Jodwasserstoff begleitete Reaction vorübergehen zu lassen, die, wie er bemerkt, in wenigen Minuten beendet ist, und hat das nun beim Erkalten auskrystallisirende Product untersucht. Er hat es unterlassen, die Flüssigkeit nach beendeter Reaction weiter zu erhitzen, wie Lautemann es gethan, bis zur Verjagung der überschüssigen Jodwasserstoffsäure, und deshalb hat er ein anderes Product erhalten wie jener. Denn höchst wahrscheinlich bildet sich im ersten Stadium der Zersetzung, über welches Heintzel nicht hinausgegangen ist, jodwasserstoffsaures Triamidophenol, und erst im zweiten Stadium der Reduction durch Jodwasserstoff (vielleicht auch durch den nascirenden Phosphorwasserstoff), nämlich während des die Austreibung der überschüssigen Jodwasserstoffsäure bezweckenden anhaltenden Erhitzens, entsteht aus dem jodwasserstoffsauren Triamidophenol Lautemann's Pikrammoniumjodid. Hätte Dr. Heintzel genau nach Lautemann's Angabe gearbeitet, so würde er sicher auch Pikrammoniumjodid erhalten haben.

Dr. Heintzel hat ferner darin gefehlt, dass er ausser jenen Jodverbindungen keine der andern interessanten Verbindungen darzustellen versucht hat, welche von Lautemann analysirt und genau beschrieben sind, weder das schwefelsaure Pikrammonjoddioxyd, noch das saure schwefelsaure Pikrammoniumoxyd, noch das saure phosphorsaure Pikrammoniumoxyd, resp. die entsprechenden Triamidophenolverbindungen. Man kann bei solchen controlirenden Versuchen niemals scrupulös genug zu Werke gehen, und wahrscheinlich würde Dr. Heintzel, wenn er jene Körper darzustellen versucht hätte, sich haben überzeugen können, dass die Eigenschaften der den Pikrammoniumverbindungen correspondirenden Verbindungen des Triamidophenols, wenn sie überhaupt darzustellen sind, mit jenen nicht durchaus übereinstimmen.

Dass diese so nahe verwandten Verbindungen, welche beide zudem sehr leicht zersetzbar sind, in ihren Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten keine sehr grosse

Digitized by Google

Verschiedenheiten zeigen, ist leicht begreiflich, und es ist daher auch die grosse Aehnlichkeit der Eigenschaften, welche Heintzel zwischen dem Pikrammoniumjodid und seinem jodwasserstoffsauren Triamidophenol nachgewiesen hat, für die Identität beider allein nicht hinreichend beweisend.

Der von Dr. Heintzel S. 215 seiner Abhandlung hingestellte Satz „Jodphosphor und Wasser erzeugen aus Pikrinsäure jodwasserstoffsaures Triamidophenol, und nicht, wie Lautemann behauptet, Pikrammoniumjodid", wird daher wohl richtiger so lauten müssen:

Jodphosphor und Wasser erzeugen aus Pikrinsäure zunächst jodwasserstoffsaures Triamidophenol und als Endproduct der Reduction Lautemann's Pikrammoniumjodid.

Da das Befinden des Dr. Lautemann ihm nicht gestattet, seine Arbeit über die Pikrammoniumverbindungen wieder aufzunehmen, so werde ich demnächst mich dieser Aufgabe unterziehen, und genau untersuchen, ob die oben ausgesprochene Vermuthung über die Ursache der abweichenden Resultate Lautemann's und Heintzel's richtig ist.

Leipzig, den 15. April 1867.

XLVII.

Notizen.

1) Antimon für hydroelektrische Zwecke.

Im physikalischen Verein zu Frankfurt a/M. theilte Prof. Böttger seine Erfahrungen mit über das elektromotorische Verhalten des Antimons. Es sei auffallend, bemerkte der Redner, dass dieses für thermoelektrische Ketten zwar vielfach angewandte Metall, für *hydroelektrische* Zwecke noch so wenig benutzt worden sei. Da dasselbe unter den gewöhnlichen Metallen das elektronegativste (weit negativer als Kupfer, Silber, Platin u. s. w.), in der elektrochemischen Spannungsreihe unmittelbar dem Kohlenstoff folge, und ausserdem von verdünnter Schwefelsäure nicht im mindesten angegriffen werde, so läge nahe, es mit Zink combinirt, für

Digitized by Google

solche Volta'sche Batterien, bei denen ein perpetuirliches Geschlossensein der Kette wie z. B. bei Läutewerken, elektrischen Hausschellen, bei Vergoldungen und Versilberungen unedler Metalle nicht erforderlich sei, gewiss mit grossem Vortheil zu verwenden. Verbinde man einen amalgamirten Zinkcylinder, in einer völlig gesättigten Lösung gleicher Theile Kochsalz und Bittersalz stehend, mit einem mit verdünnter Schwefelsäure umgebenen, in einer Thonzelle befindlichen Block metallischen Antimons, so sei man im Stande, mit wenigen solcher Elemente weit bedeutendere Effekte zu erzielen, als mit der gleichen Anzahl Meidinger'scher, Minotto'scher, Leclanche'scher und ähnlicher Elemente, und deren Stärke sich ausserordentlich constant erweise. Eine in Thätigkeit gesetzte Batterie von 5 kleinen Elementen bestätigte diese Angaben.

---

2) Verwandlung des Propylenoxyds in Aceton.

Die schon bekannte Ueberführung des Propylenoxyds in Aceton mittelst des Durchgangs durch Propylglykol und Isopropylalkohol hat E. Linnemann einfacher bewerkstelligt. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **140**, 178.)

Es wird nämlich das Propylenoxyd in wässeriger Lösung durch Natriumamalgam etwa zu einem Fünftel in Isopropylalkohol umgewandelt und dieser giebt mit Schwefelsäure und Kalibichromat Aceton. Der so gewonnene Isopropylalkohol siedete bei + 80 — 83° C. und das daraus dargestellte Jodür bei 88 — 89° C. und hatte bei + 18° ein spec. Gew. = 1,70.

Wir kennen jetzt 4 isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $C_6H_6O_2$ oder C_3H_6O. Davon verbinden sich drei, nämlich das Propylenoxyd, Aceton und der Allylalkohol (letzterer wenigstens als Jodür oder Acrolein) mit H_2 und liefern Isopropylalkohol. Ob das Propylaldehyd es auch thut, sucht der Vf. eben jetzt experimentell zu entscheiden.

---

3) Darstellung des Diallyls.

Auf die bequemste Weise erhält man diesen Körper nach E. Linnemann (Ann. d. Chem. u. Pharm. **140**, 180) durch

Digitized by Google

trockene Destillation des Quecksilberallyljodids, welches bekanntlich beim Schütteln des Jodallyls mit Quecksilber sich bildet.

Das Product der Destillation rectificirt man mehrmals über etwas Natrium.

Die Zersetzung geschieht nach der Gleichung:

$$2(C_3H_5HgJ) = Hg + HgJ_2 + C_6H_{10}.$$

---

4) Indium im Wolfram.

Aus einem Wolfram der Tübinger Sammlung des Schlosslaboratoriums fand Hoppe-Seyler eine kleine Menge Indium (Ann. d. Chem. u. Pharm. **140**, 247) und ebenso in einem vom Prof. Quenstedt erhaltenen Zinnwalder Wolfram.

Beide Erze hatten einen kleinen Zinkgehalt und der Vf. vermuthet, dass das Indium in einer Blendebeimischung enthalten sei, aber es liess sich kein Schwefelgehalt nachweisen.

Für den spectroskopischen Versuch genügt es, 1 Grm. des fein gepulverten Minerals mit Salz- und Salpetersäure auszukochen, mit Soda zu neutralisiren und aus der mit überschüssigem essigsaurem Natron versetzten Lösung das Indium durch Schwefelwasserstoff zu fällen, den Niederschlag in Salzsäure zu lösen, nochmals so zu behandeln und das Schwefelmetall vor dem Spectralapparat zu prüfen.

Da sich in 122,6 Grm. Erz 0,0228 p.C. Indiumoxyd fanden, dürfte die Benutzung des Wolframs zur Gewinnung desselben anzurathen sein und am bequemsten die Verbindung nach Scheibler's Methode (dies. Journ. **80**, 204), welche das Indium neben dem Mangan, Eisen und Zink beim Auskochen mit Wasser hinterlässt und zwar nach des Vfs. Erfahrung ohne wesentlichen Verlust durch Verflüchtigung.

---

5) Unterschwefligsaures Natron-Platinoxydul.

Ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $3\dot{N}a\ddot{S} + \dot{P}t\ddot{S} + 10\dot{H}$ gewann Schottländer (Ann. d. Chem. u. Pharm. **140**, 200) durch Eintragen von fein zerriebenem Ammonium-Platinchlorür in eine concentrirte Lösung von unterschwefflig-

Digitized by Google

saurem Natron und Zusatz des dreifachen Volums absoluten Alkohols. Die schwere ölartige Flüssigkeit, die sich zuerst aussondert, erstarrte bald zu schwefelgelber krystallinischer Masse, welche von Neuem in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt wurde. Nach einer dritten Wiederholung derselben Operation war die Substanz rein genug. Sie liess unter dem Mikroskop keine deutlichen Krystalle erkennen, war gelblich, an manchen Stellen schwach bräunlich und äusserst leicht in Wasser löslich. Die Lösung wurde durch kalte Salzsäure nur langsam, durch Erhitzen sogleich zersetzt unter Ausfällen von Schwefelplatin. Schwefelwasserstoff veränderte sie kalt nicht, Aetznatron auch nicht beim Kochen.

Das zu obigen Versuchen erforderliche Ammon-Platinchlorür stellte der Vf. in folgender Weise dar: es wurde in wässerige schweflige Säure, die bis zu 75° erhitzt war, Platinsalmiak bis *zur Sättigung* eingetragen, filtrirt und auf dem Wasserbad eingedampft, bis ein Tropfen Krystallisation zeigt, und über Schwefelsäure erkalten gelassen. Das Salz scheidet sich in schönen rothen glänzenden Prismen und Blättern ab. Es misslingt die Darstellung, wenn die Lösung vor dem Eindampfen nicht mit Platinsalmiak gesättigt und intensiv roth war.

---

6) Verhalten des Schwefelsäureoxychlorids gegen organische Substanzen.

Die durch Behandeln rauchender Schwefelsäure mit Phosphorchlorid entstehende Verbindung, welche gewöhnlich als Oxychlorid der Schwefelsäure SHO_3Cl angesehen wird, hat Dr. Baumstark (Ann. d. Chem. u. Pharm. **140**, 75) in ihrem Verhalten gegen einige organische Substanzen untersucht.

Das durch fractionirte Destillation gereinigte Präparat siedete zwischen 145 und 156° und war ein öliges gelbliches Liquidum von stark ätzender Wirkung auf die Haut, rauchend und mit Wasser sofort sich zersetzend. Es war nicht ganz frei von Phosphorgehalt, namentlich die Antheile von höherem Siedepunkt, entsprach aber ziemlich gut der obigen Formel. Die Einwirkungen desselben auf organische Stoffe sind unge-

Digitized by Google

mein heftig und von einer grossen Menge Nebenproducten begleitet, die meist nicht untersuchbar sind.

Alkohol giebt damit neutralen schwefelsauren Aether und Aetherschwefelsäure, Aether liefert ebenfalls neutralen schwefelsauren Aether.

Essigsäurehydrat giebt bei 140° glykolschweflige Säure $\mathrm{C_2H_3SO_5}$, Disulfometholsäure $\mathrm{CH_3S_2O_6}$, deren Barytsalze der Vf. analysirte.

Essigsäureanhydrid liefert eine Säure $\mathrm{C_2H_6SO_7}$, die im Vacuo krystallinisch erstarrt, an der Luft zerfliesst, in Alkohol und Aether unlöslich ist und mit Natron, Kali, Blei und Baryt krystallisirbare Salze giebt.

---

7) Ueber das Spectrum der Bessemerflamme.

Die Flamme, welche während einer Charge dem Bessemerofen entströmt, giebt, nach den Beobachtungen von Prof. A. Lielegg (Anz. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien), wenn sie auch nur mit einem ganz einfachen Spectralapparate betrachtet wird, verschiedene helle Linien, die sich von dem continuirlichen Spectrum, welches gleichsam den Hintergrund bildet, deutlich abheben.

Ausser den dem Natrium, Lithium und Kalium zukommenden Linien, die schon zu Ende der Schlackenbildungsperiode sichtbar sind, erscheinen während der Kochperiode Liniengruppen, die ihre grösste Lichtintensität zu Anfang der Frischperiode erreichen. Sie erstrecken sich von der Natriumlinie bis zur blauen Strontiumlinie oder nur wenig darüber hinaus, und theilen diesen Raum in vier gleich grosse Felder. Das Ende des ersten, unmittelbar neben der Natriumlinie liegenden Feldes ist durch eine helle gelbe Linie kenntlich, andere Linien konnten wegen des ausserordentlichen Lichtglanzes in diesem nicht wahrgenommen werden. Das zweite anstossende Feld liegt im grünlich-gelben Theil des Spectrums, und enthält in seiner mehr abgelenkten Hälfte drei gleich breite grünliche Linien, deren dritte am hellsten ist, und zugleich das Ende des Feldes markirt. Das dritte nun folgende Feld enthält vier grünlich-blaue Linien, von welchen die vorletzte

Digitized by Google

am hellsten ist, und die letzte das Feld begrenzt; die Linien sind gleich weit von einander entfernt, und nehmen zwei Drittel des Feldes ein, so dass zwischen der dritten Linie des zweiten Feldes und der ersten Linie des dritten Feldes ein Zwischenraum bleibt, der den dritten Theil des ganzen zur Breite hat. Bei nahezu gleicher räumlicher Vertheilung sind im vierten Felde vier blaue Linien von gleicher Breite und Helligkeit sichtbar; im violetten Theil wurden mit Ausnahme der Kaliumlinie *Kβ* keine anderen Linien beobachtet. Bei grosser Lebhaftigkeit des Spectrums erschienen die Räume zwischen den Linien des dritten und vierten Feldes dunkel, und gewannen das Aussehen von Absorptionsstreifen, deren Entstehen übrigens bei der Bessemerflamme erklärbar wäre. Jenseits der Natriumlinie ungefähr in der Lage der orangerothen Calciumlinie *Caα* waren zwei nahe liegende nicht scharf begrenzte Linien sichtbar, welche das Aussehen hatten, als ob ein breiter heller Streifen durch ein in seiner Mitte liegendes dunkles Band in zwei Theile getheilt würde.

Zu Ende der Frischperiode nahm die Lichtintensität der Liniengruppen ab, und kurz vor Beendigung der Charge waren nicht mehr alle Linien des dritten und vierten Feldes zu sehen; das Spectrum hatte nahezu denselben Charakter wie zu Anfang der Kochperiode.

Da die Bessemerflamme vorzugsweise durch Kohlenoxyd gebildet wird, so sind auch die beschriebenen Liniengruppen auf dieses zu beziehen; ihr regelmässiges Erscheinen während der Kochperiode, den Beginn der eigentlichen Entkohlung bezeichnend, ihr Zunehmen an Intensität bis zum Eintritt der Frischperiode, und deren merkliche Abnahme zu Ende derselben, dürften für die Beurtheilung der Bessemerprocesse brauchbare Anhaltspunkte liefern.

Diese Beobachtungen wurden in der Bessemerhütte der k. k. priv. Südbahn-Gesellschaft in Graz angestellt.

Digitized by Google

XLVIII.

Ueber das Atom-Gewicht des Tantals, so wie über die Zusammensetzung der Verbindungen dieses Metalls.

Von

R. Hermann.

1) Ueber das Atom-Gewicht des Tantals.

Die Angaben der Chemiker über das Atom-Gewicht des Tantals sind sehr abweichend.

Berzelius fand dasselbe zu 1153,7 und nahm an, dass das Tantalchlorid nach der Formel Ta_2Cl_3 zusammengesetzt sei.

Dagegen fand ich, dass das Tantalchlorid viel mehr Chlor enthielt, als obiges Atom-Gewicht des Tantals voraussetzt. Bei der Annahme, dass das Tantalchlorid nach der Formel Ta_2Cl_5 zusammengesetzt sei, betrug das Atom-Gewicht des Tantals nach meinen Versuchen 645,0.

H. Rose bestätigte später die von mir gefundene Zusammensetzung des Tantalchlorids, obgleich ihm meine früheren Versuche unbekannt geblieben sein mögen, da er sie nicht erwähnte. Dagegen nahm H. Rose an, dass das Tantalchlorid nach der Formel $TaCl_2$ zusammengesetzt sei. Bei dieser Annahme erhielt er als Atom-Gewicht des Tantals die Zahl 860,2, welche übrigens fast vollkommen mit meiner Zahl von 645 übereinstimmt, wenn man das Tantalchlorid nicht nach der Formel Ta_2Cl_3, sondern nach der Formel $TaCl_2$ zusammengesetzt betrachtet; denn dann erhält man folgende Proportion:

$$3 : 4 = 645{,}0 : x$$

und hieraus

$$x = 860{,}0.$$

Eine dritte Ansicht über die Constitution des Tantalchlorids hat kürzlich Marignac aufgestellt, wonach dasselbe nach der Formel Ta_2Cl_5 zusammengesetzt sein soll und danach würde das Atom-Gewicht des Tantals 1140,6 betragen.

Es fragt sich jetzt: welche von diesen Zahlen ist die richtigere. Was die durch die Autorität von Berzelius

Digitized by Google

unterstützte Annahme der Zusammensetzung der Tantalsäure nach der Formel $\ddot{T}a$ anbelangt, so sprechen für sie folgende Betrachtungen:

1) Die Tantalsäure hat in ihren chemischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit $\ddot{N}b$ und $\ddot{F}l$ und kommt in der Natur gewöhnlich in Begleitung dieser Säuren vor. Es wurde dadurch sehr wahrscheinlich, dass sich diese Säuren gegenseitig in Folge von Isomorphie vertreten können, was Gleichheit der chemischen Constitution voraussetzt.

2) Viele Verbindungen der Tantalsäure, niobigen Säure und ilmenigen Säure können durch gemeinsame Formeln ausgedrückt werden, wenn man annimmt, dass die Tantalsäure 3 Atome Sauerstoff enthält.

3) Unter dieser Voraussetzung erhält auch der Tantalit die einfache Formel $\dot{R}_2\ddot{T}a_3$.

Gegenwärtig muss aber die Ansicht aufgegeben werden, dass die Tantalsäure nach der Formel $\ddot{T}a$ zusammengesetzt sei, denn die Dampfdichte des Tantalchlorids stimmt nur mit der Voraussetzung überein, dass dasselbe nach der Formel $TaCl_2$ zusammengesetzt sei. Auch können die Verbindungen von Tantalfluorid mit anderen Fluoriden nicht durch einfache Formeln ausgedrückt werden, wenn man annimmt, dass das Tantalfluorid nach der Formel Ta_2Fl_3 zusammengesetzt sei.

Was endlich Marignac's Ansicht anbelangt, dass die Tantalsäure nach der Formel Ta_2O_5 zusammengesetzt sei; so giebt Marignac dafür folgende Gründe an:

1) Kalium-Tantalfluorid hat dieselbe Form wie Kalium-Niobfluorid $= 2\dot{K}Fl + \ddot{N}b_2Fl_5$.

2) Die tantalhaltigen Columbite haben, unter der Voraussetzung, dass die Tantalsäure 5 Atome Sauerstoff enthalte, die einfache Formel $\dot{R}_2(\ddot{N}b,\ddot{T}a)$.

Man sieht, dass diese Gründe alle auf der Voraussetzung beruhen, dass die im Columbite enthaltene Säure des Niobiums nach der Formel $\ddot{N}b$ zusammengesetzt sei. Wir haben daher diese Voraussetzung näher zu prüfen. Marignac wurde zu dieser Ansicht durch die nahe Gleichheit der Form vieler

Digitized by Google

Fluoride geführt. Er fand Homöomorphie bei folgenden Verbindungen:

1) Kalium-Niobfluorür, Kalium-Titanfluorid und Kalium-Wolframoxyfluorid;

2) Saures Kaliumniobfluorür und saures Kalium-Zinnfluorid;

3) Ammonium-Niobfluorür und Ammonium-Wolframoxyfluorid.

4) Saures Kaliumniobfluorür und Kalium-Tantalfluorid.

Diese Erscheinung war so auffallend, dass Marignac vermuthete, dass ihr auch Gleichheit der stöchiometrischen Constitution dieser Verbindungen zu Grunde liegen dürfte. Diese Gleichheit ergab sich bei der Voraussetzung, dass die Niobsäure nach der Formel Nb_2O_5 zusammengesetzt sei. Beim Lösen der Niobsäure in Flusssäure soll dann nicht Nb_2Fl_5, sondern $Nb_2O_2Fl_3$ entstehen und auch das weisse, niobige Chlorid sei nicht Nb_2Cl_3, sondern ein nach der Formel $Nb_2O_2Cl_2$ zusammengesetztes Oxychlorid. Setze man nun in diesen Verbindungen $O_2 = \Theta$, so erhalte man die Formeln $Nb_2\Theta Cl_3$, $Nb_2\Theta Fl_3$, $W_2\Theta_2Fl_2$, Ti_2Fl_4, Sn_2Fl_4. In allen diesen Verbindungen seien daher 2 Atome Metall mit 4 Doppelatomen Sauerstoff, Fluor oder Chlor enthalten und diess sei der Grund der häufigen Gleichheit der Form ihrer Verbindungen mit Fluorkalium und Fluorammonium.

Dagegen wäre aber zu bemerken, dass Sauerstoff ein zweiwerthiges Element ist, während Chlor und Fluor einwerthig sind. Ersetzt man daher in jenen Oxyfluoriden den Sauerstoff durch Fluor, so sind $O = 2Fl$ und desshalb entstehen wieder:

$$Nb_2Fl_5,\ WFl_3;\ TiFl_2;\ SnFl_2.$$

Von einer Gleichheit der stöchiometrischen Constitution dieser Verbindungen kann also gar keine Rede sein; folglich auch nicht von ihrer Isomorphie. Wir haben es hier mit Homöomorphie zu thun und diese beweist nichts in Betreff der stöchiometrischen Constitution solcher Verbindungen.

Marignac hat aber noch einen anderen Beweis beigebracht, dass das blättrige Kalium-Niobfluorür nach der Formel

Digitized by Google

$2KFl + Nb_2O_2Fl_3$ zusammengesetzt sei. Dasselbe soll sich nämlich beim Lösen in Flusssäure zu $2KFl + Nb_2Fl_5$ umwandeln. Als nämlich Marignac diesen Versuch anstellte, erhielt er ein Salz, das in kleinen warzenförmig gruppirten Prismen krystallisirt war. Dieses Salz soll beim Erhitzen, sogar beim Schmelzen mit Bleioxyd, nicht den geringsten Verlust erlitten und bei der Analyse aus $2KFl + Nb_2Fl_5$ bestanden haben. Ich habe bereits früher Zweifel über die Zusammensetzung dieser Verbindung nach Marignac's Theorie ausgesprochen, da eine solche ganz unvereinbar mit meinen Ansichten über die Zusammensetzung der Niob-Verbindungen ist. Danach giebt es zwei Arten von Säuren des Niobiums, nämlich: $\dot{N}b$ und $\ddot{N}b$. Im Columbit ist $\dot{N}b$ enthalten. Löst man diese Säure in Flusssäure, so entsteht Nb_2Fl_3 und dieses verbindet sich nach Zusatz von Fluorkalium zu $2KFl + Nb_2Fl_3 + 2\dot{H}$. Löst man diese Verbindung in Flusssäure, so kann unmöglich Nb_2Fl_5 entstehen, sondern es wird sich saures Kalium-Niobfluorür bilden $= 2KFl + Nb_2Fl_3 + 2\dot{H}Fl$. Eine solche Verbindung muss aber beim Erhitzen einen bedeutenden Gewichtsverlust erleiden. Die Richtigkeit meiner Ansicht konnte daher leicht durch einen Versuch geprüft werden. Ich habe daher diese Verbindung nach Marignac's Verfahren dargestellt und erhielt dabei ein Salz, das ganz so aussah, wie es Marignac beschrieben hat. Es bestand nämlich aus kleinen kugelförmig und warzenförmig gruppirten Prismen. Beim Erhitzen entwickelte dieses Salz schon bei 80° Flusssäure. Im ganzen verlor dasselbe bei einer Hitze, welche Glühhitze noch nicht erreichte, 12,25% Flusssäure. Ein solcher Gehalt von Flusssäure entspricht aber genau obiger Formel für das saure Kalium-Niobfluorür. Dieselbe erfordert nämlich

		Ber.	Gef.
2Nb =	1320,0		
2K =	977,6	87,56	87,75
5Fl =	1169,0		
2HFl =	492,6	12,44	12,25
	3959,2	100,00	100,00

Es ist mir daher ganz unbegreiflich, wie Marignac finden konnte, dass diese Verbindung beim Erhitzen nicht den

Digitized by Google

geringsten Verlust erleide und dabei doch 7 Aequivalente Fluor enthalte.

Was Marignac's Ansicht über die Zusammensetzung der Columbite anbelangt, so steht und fällt sie mit dem Vorkommen von N̈b in diesen Mineralien. Ich werde übrigens diesen Gegenstand später, bei einer anderen Gelegenheit noch speciell besprechen.

Endlich muss ich noch auf einen wichtigen Umstand aufmerksam machen. Nach Marignac's Formel des Tantalchlorids (Ta_2Cl_5) müsste seine Dampfdichte 12,42 betragen, während die nach der Formel $TaCl_2$ berechnete Dampfdichte 9,66 beträgt.

Nun hat Deville ursprünglich angegeben, dass die Dampfdichten von Tantalchlorid und gelbem Niobchlorid betragen:

Tantalchlorid 9,6
Niobchlorid 10,9.

Später hat Deville angegeben, dass diese Zahlen verwechselt worden wären und dass sie betrügen:

Tantalchlorid 10,9
Niobchlorid 9,6.

Nun ist es aber ein sonderbares Zusammentreffen, dass die nach meinem Atom-Gewichte des Niobs und die nach H. Rose's und meinem Atom-Gewichte des Tantals berechneten Dampfdichten betragen:

	Ber.	Deville	
		früher	später
Tantalchlorid ($TaCl_3$)	9,66	9,6	10,9
Niobchlorid ($NbCl_3$)	10,97	10,9	9,6

Ich vermuthe daher, dass die von Deville ursprünglich angegebenen Zahlen die richtigen waren und dass sie später verwechselt wurden.

Dem mag nun aber sein wie ihm wolle, so ist doch so viel klar, dass die aus Marignac's Formel des Tantalchlorids berechnete Dampfdichte von 12,42 weder mit der Zahl 9,6 noch mit der von 10,9 übereinstimmt. Was das Atom-Gewicht des Tantals anbelangt, so berechnet Marignac dasselbe aus der Zusammensetzung des Kalium-Tantalfluorids.

Digitized by Google

Derselbe erhielt aus 100 Theilen dieser Verbindung 44,29 Theile schwefelsaures Kali und 56,59 Theile Tantalsäure. Bei der Annahme, dass diese Verbindung nach der Formel $2KFl + Ta_2Fl_3$ zusammengesetzt sei, beträgt das Atom-Gewicht von $\ddot{T}a$ 2781,2 und hieraus folgt als Atom-Gewicht des Tantals die Zahl 1140,6.

Berzelius erhielt aus dieser Verbindung 43,53 schwefelsaures Kali und 56,99 Tantalsäure. Hiernach beträgt das Atom-Gewicht der Tantalsäure 2850,8 und das Atom-Gewicht des Tantals 1172,4. Nimmt man dagegen an, dass die Tantalsäure nach der Formel $\dot{T}a$ zusammengesetzt sei, so erhält das Kalium-Tantalfluorid die Formel $3KFl + 4TaFl_2$ und dann erhält man mit den von Marignac und Berzelius aus dieser Verbindung abgeschiedenen Mengen von schwefelsaurem Kali und Tantalsäure folgende Atom-Gewichte des Tantals:

Marignac	842,9
Berzelius	866,5.

Die als Atom-Gewichte des Tantals gefundenen Zahlen sind also, bei der Voraussetzung, dass die Tantalsäure zwei Atome Sauerstoff enthalte, folgende:

Berzelius	866,5
H. Rose	860,2
Hermann	860,0
Marignac	842,9.

Da also meine Atom-Zahl des Tantals fast vollständig mit der von H. Rose gefundenen übereinstimmt und ausserdem in der Mitte steht, zwischen den Zahlen von Berzelius und Marignac, so dürfte sie wohl der Wahrheit nahe kommen und werde ich dieses noch ausserdem nachfolgend dadurch zu beweisen suchen, dass die nach dieser Zahl berechnete Zusammensetzung der Verbindungen des Tantals sehr genau mit den Analysen übereinstimmt.

Zuvor muss ich aber noch auf einen Vorwurf antworten, der mir von Marignac gemacht wurde.

Derselbe sagt nämlich: Ann. d. Chem. u. Pharm. IV. Supplements-Band, 3. Heft, pag. 364, dass ich bei meinen Analysen der Verbindungen der Tantalsäure und niobigen Säure mit Alkalien den Gehalt der letzteren *viel zu hoch* gefunden hätte.

Digitized by Google

Dieser Umstand soll daher kommen, dass ich bei diesen Verbindungen blos die Säure direct bestimmt, die Alkalien dagegen aus den Verlust berechnet hätte. Dieser müsse aber zu gross ausgefallen sein, weil man jene Salze nicht erhitzen könne, ohne dass sie dabei Kohlensäure anzögen, wodurch der Verlust grösser ausfallen müsse. Dieser Einwurf ist ein rein theoretischer und kann in der Praxis leicht dadurch vermieden werden, dass man jene Salze vor Aufnahme von Kohlensäure schützt. Marignac hat nur 2 Analysen von Verbindungen dieser Art näher untersucht, nämlich $\dot{N}a\ddot{T}a_2$ und $\dot{K}\ddot{T}a_2$. In ersterem Salze fand Marignac 15,85 p.C. Natron, während ich in diesem Salze 15,22 p.C. Natron gefunden habe. Die Rechnung erfordert 15,56 p.C. Natron.

In dem Kalisalze fand Marignac 22,61 p.C. Kali, während ich 21,67 p.C. Kali fand. Die Rechnung erfordert 21,73 p.C. Kali.

Ich habe also in keinem Falle den Gehalt der Alkalien viel *zu hoch* gefunden, sondern *stets* geringer und namentlich beim Kalisalze, in besserer Uebereinstimmung mit der Theorie, wie Marignac. Worauf gründet sich nun Marignac's Vorwurf?

2) Ueber die Zusammensetzung der Verbindungen des Tantals.

1) Tantalsäure.

Die nach den älteren Methoden dargestellte Tantalsäure war gewöhnlich mit niobiger Säure gemengt. Die Reinigung der Tantalsäure kann entweder durch Behandeln ihrer A-Sulfate mit schwacher Natronlauge und Auskochen mit Wasser, oder, nach Marignac's Methode, durch Darstellung von Kalium-Tantalfluorid und Reinigung desselben durch Krystallisation bewirkt werden.

Zusammensetzung $\ddot{T}a$.

		Ber.
1 Ta =	860	81,14
20 =	200	18,86
$\ddot{T}a$ =	1060	100,00

Digitized by Google

2) Tantaloxyd.

Darstellung durch heftiges Glühen von Tantalsäure in Berührung mit Kohle (Berzelius).

Zusammensetzung $\dddot{T}a$.

		Ber.	Berzelius	
			a.	b.
2Ta =	1720	85,15	85,02	84,45
3O =	300	14,85	14,98	15,55
$\dddot{T}a$ =	2020	100,00	100,00	100,00

3) Schwefeltantal.

Darstellung durch Glühen von Tantalsäure in Dämpfen von Schwefelkohlenstoff.

Zusammensetzung $\dddot{T}a_2\ddot{T}a$.

		Ber.	Berzelius. Nach meinen Versuchen	
5Ta =	4300	72,88	72,76	73,02
8S =	1600	27,12	27,24	26,98
$\dddot{T}a_2\ddot{T}a$ =	5900	100,00	100,00	100,00

4) Tantalchlorid.

Darstellung durch Glühen eines Gemenges von Tantalsäure und Kohle in einem Strome von Chlorgas. Dem so dargestellten Tantalchloride ist stets viel Oxychlorid beigemengt, von dem es nicht vollständig durch Erhitzen in einem Gasstrom befreit werden kann. Dagegen erhält man das Tantalchlorid rein, wenn man obiges Gemenge einer Destillation aus einer kleinen Retorte, unter sorgfältiger Abhaltung von Wasserdämpfen unterwirft.

Zusammensetzung $TaCl_2$.

		Ber.	H. Rose		Nach meinen Versuchen	
			a.	b.	früher	später
1Ta =	860,00	48,96	49,29	49,22	49,34	48,67
2Cl =	896,56	51,04	50,71	50,78	50,66	51,33
$TaCl_2$ =	1756,56	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

5) Tantalsäure und Kali.

a) Krystallisirtes 4fach gewässertes zweifach tantalsaures Kali.

Durch Schmelzen von Tantalsäure mit ihrem 2- bis 3fachen Gewichte Kalihydrat, Lösen in Wasser und Verdunsten im leeren Raume entstehen monoklinoëdrische Prismen mit den Combinationen von ∞P; $\dot{O}P$; $(\infty P\infty)$; $(2P\infty)$;

Digitized by Google

$+ P . \infty P$ 109°; $OP : (2P\infty)$ 132° 25′; $OP : \infty P$ 90° 20′ (Marignac).

Zusammensetzung $= \dot{K}\ddot{T}a_2 + 4\dot{H}$.

		Ber.	Marignac
$2\ddot{T}a$	= 2120,0	78,27	77,39
$1\dot{K}$	= 588,8	21,73	22,61
$\dot{K}\ddot{T}a_2$	= 2708,8	100,00	100,00

		Ber.	Marignac
$\dot{K}\ddot{T}a_2$	= 2708,8	85,79	84,85
$4\dot{H}$	= 450,0	14,21	15,15
$\dot{K}\ddot{T}a_2 + 4\dot{H}$	= 3158,8	100,00	100,00

b) Amorphes 6fach gewässertes zweifach tantalsaures Kali.

Durch Schmelzen von Tantalsäure mit überschüssigem Kalihydrat, Lösen in wenig Wasser, Fällen mit Alkohol und Austrocknen bei der Temperatur des Zimmers.

Zusammensetzung: $\dot{K}\ddot{T}a_2 + 6\dot{H}$.

		Ber.	Nach meinen Versuchen
$2\ddot{T}a$	= 2120,0	78,27	78,33
$1\dot{K}$	= 588,8	21,73	21,67
$\dot{K}\ddot{T}a_2$	= 2708,8	100,00	100,00

		Ber.	Nach meinen Versuchen
$\dot{K}\ddot{T}a_2$	= 2708,8	80,06	80,56
$6\dot{H}$	= 675,0	19,94	19,44
$\dot{K}\ddot{T}a_2 + 6\dot{H}$	= 3383,8	100,00	100,00

c) Dreiachtel tantalsaures Kali.

Wenn man zweifach tantalsaures Kali glüht und hierauf mit Wasser behandelt, so löst sich Kalihydrat auf; Marignac fand, dass die Menge des gelösten Kali's genau $^1/_4$ der im zweifach tantalsaurem Kali enthaltenen Menge betrug. Die Zusammensetzung des ungelösten tantalsauren Kalis entspricht mithin der Formel $\dot{K}_3\ddot{T}a_8$.

6) Tantalsäure und Natron.

a) Anderthalb tantalsaures Natron.

Durch Schmelzen von Tantalsäure mit überschüssigem Natronhydrat, Lösen in kochendem Wasser und Krystallisiren. Hierbei entstehen seidenglänzende blättrige Krystalle, deren Wassergehalt mit der Temperatur wechselt, bei welcher sich die Krystalle bildeten. Es wurde $Na_2\ddot{T}a_3 + 10\dot{H}$ und $Na_2\ddot{T}a_3 + 14\dot{H}$ beobachtet.

Digitized by Google

Im entwässerten Zustande bestand das Salz aus:

		Ber.	nach meinen Versuchen a.	b.
$3\dot{T}a$	= 3180,0	80,27	80,28	80,12
$2\dot{N}a$	= 781,8	19,78	19,72	19,88
$\dot{N}a_2\dot{T}a_3$	= 3961,8	100,00	100,00	100,00

Das 10fach gewässerte Salz bestand aus:

		Ber.	Gef.
$\dot{N}a_2\dot{T}a_3$	= 3961,8	77,89	77,49
$10\dot{H}$	= 1125,0	22,11	22,51
$\dot{N}a_2\dot{T}a_3 + 10\dot{H}$	= 5086,8	100,00	100,00

Das 14fach gewässerte Salz bestand aus:

		Ber.	Gef.
$\dot{N}a_2\dot{T}a_3$	= 3961,8	71,56	71,15
$14\dot{H}$	= 1575,0	28,42	28,85
$\dot{N}a_2\dot{T}a_3 + 14\dot{H}$	= 5536,8	100,00	100,00

b) Sechsfach gewässertes zweifach tantalsaures Natron.

Durch Schmelzen von Tantalsäure mit Natronhydrat, Entfernen des überschüssigen Natronhydrats durch wenig Wasser, Lösen des Rückstandes in kochendem Wasser und Krystallisiren. Dabei bilden sich blättrige Krystalle. Ihre Form entspricht hexagonalen Pyramiden mit stark vorwaltender Basis. $OP : P = 124^0\,14'$ (Marignac).

Im entwässerten Zustande bestand das Salz aus:

		Ber.	Marignac	H. Rose	Nach meinen Versuchen
$2\dot{T}a$	= 2120,0	84,44	84.15	83,61	84,78
$1\dot{N}a$	= 390,9	15,56	15,85	16,39	15,22
$\dot{N}a\dot{T}a_2$	= 2510,9	100,00	100,00	100,00	100,00

Im gewässerten Zustande bestand das Salz aus:

		Ber.	Marignac	H. Rose
$\dot{N}a\dot{T}a_2$	= 2510,9	78,20	77,66	77,94
$6\dot{H}$	= 675,0	21,80	22,34	22,00
$\dot{N}a\dot{T}a_2 + 6\dot{H}$	= 3185,9	100,00	100,00	100,00

7) Tantalfluoride.

Das Hydrat der Tantalsäure löst sich leicht in Flusssäure zu $TaFl_5$ und dieses verbindet sich mit anderen Fluoriden zu krystallisirbaren Salzen.

a) Kalium-Tantalfluorid.

Beim Vermischen einer Lösung von Tantalfluorid mit Fluorkalium bilden sich zarte, dünne Prismen. Ihre Form

Digitized by Google

ist monoklinoëdrisch. Es wurde beobachtet: ∞P, $(\infty P\infty)$ und ein augitisches Paar *e*.

∞P 112° 30′; $(\infty P\infty) : e$ 114° 45′, $e : e$ 131° (Marignac).

Das Salz bestand aus $3KFl + 4TaFl_2$.

		Ber.	Marignac	Berzelius	H. Rose
3K	= 1466,4	19,60	19,89	19,54	20,60
4Ta	= 3440,0	46,00	45,92	46,24	43,15
11Fl	= 2571,8	34,40	34,19	34,22	36,25
$3KFl + 4TaFl_2$	= 7478,1	100,00	100,00	100,00	100,00

Ausser dieser wasserfreien Verbindung habe ich auch noch wasserhaltiges Kalium-Tantalfluorid beobachtet.

Dasselbe enthielt 4,50 p.C. Wasser. Es bestand aus $3KFl + 4TaFl_2 + 3\dot{H}$.

		Ber.	Nach meinen Versuchen
$3KFl + 4TaFl_2$	= 7478,1	95,68	95,50
$3\dot{H}$	= 337,5	4,32	4,50
$3KFl + 4TaFl_2 + 3\dot{H}$	= 7815,6	100,00	100,00

b) Kalium-Tantalfluorid und Kalium-Siliciumfluorid.

Durch Behandeln eines Gemenges von Kalium-Siliciumfluorid und Kalium-Tantalfluorid mit kochendem Wasser und Filtriren, erhielt ich eine Lösung, die beim Erkalten kleine, dünne Prismen absetzte, die ganz das Ansehen von Kalium-Tantalfluorid hatten. Dieselben bestanden aus:

$$(3KFl + 4TaFl_2) + 4(KFl + SiFl_2)$$

Sie gaben nämlich:

		Ber.	Gef.
7K	= 3421,6	26,43	26,47
4Ta	= 3440,0	26,50	26,22
4Si	= 739,2	17,07	17,31
23Fl	= 5377,4		
	12978,2	100,00	100,00

Ich vermuthe, dass das von H. Rose untersuchte Kalium-Tantalfluorid, Kalium-Siliciumfluorid enthielt und dass er desshalb 1 p.C. Kalium und 1,85 p.C. Fluor mehr und 2,85 p.C. Tantal weniger erhielt, als die Rechnung für reines Kalium-Tantalfluorid erfordert.

c) Kalium-Tantaloxyfluorid.

Wenn man Kalium-Tantalfluorid in Wasser löst und die Lösung erhitzt, so wird Flusssäure frei und es entsteht ein amorpher Niederschlag von Kalium-Tantaloxyfluorid. Ma-

Digitized by Google

rignac erhielt durch Zersetzung dieser Verbindung mit Schwefelsäure 73,61 p.C. Tantalsäure und 27,23 p.C. schwefelsaures Kali. Sie enthielt also 12,22 p.C. Kalium, 59,72 p.C Tantal und 28,06 p.C. Fluor und Sauerstoff. Eine solche Verbindung entspricht der Formel:

$3KFl + 8TaOFl$. Diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
3K	= 1466,4	12,51	12,22
8Ta	= 6880,0	58,71	59,72
8O	= 800,6	28,78	28,06
11Fl	= 2571,8		
	11718,2	100,00	100,00

d) Natrium-Tantalfluoride.

Als Marignac zweifach tantalsaures Natron in Flusssäure löste und diese Lösung einer succesiven Concentration unterwarf, so erhielt er zuerst eine körnige Ausscheidung eines Salzes, welches nach der Formel $7NaFl + 6TaFl_5$ zusammengesetzt war. Dasselbe wurde auch von H. Rose bemerkt. Erst später krystallisirte die dem wasserhaltigen Kalisalz entsprechende Verbindung $3NaFl + 4TaFl_5 + 3\dot{H}$ in klaren, dünnen Blättern. Dieselben bildeten 8seitige Tafeln des rhombischen Systems, mit den Flächen von OP; $2\breve{P}\infty$; $\bar{P}\infty$; P. $OP : \bar{P}\infty$ 123° 20′; $OP : P$ 117°; $OP : 2\breve{P}\infty$ 148° (Marignac).

Das körnige Salz bestand aus:

		Ber.	Marignac	H. Rose
7Na	= 2036,3	17,49	17,27	17,22
6Ta	= 5160,0	44,33	44,53	44,33
19Fl	= 4442,2	38,18	38,20	38,45
	11638,5	100,00	100,00	100,00

Das blättrige Salz bestand aus:

		Ber.	Marignac
3Na	= 872,7	12,08	12,39
4Ta	= 3440,0	47,63	47,26
11Fl	= 2571,8	35,62	35,60
3H	= 337,5	4,67	4,75
	7222,0	100,00	100,00

e) Ammonium-Tantalfluorid.

Durch Vermischen einer Lösung von Tantalfluorid mit Ammoniumfluorid und Krystallisiren. Dünne quadratische

Digitized by Google

Blätter mit zugeschärften Rändern. Die Krystalle enthalten kein Wasser. OP: P 119°, (Marignac). Das Salz ist $3\dot{N}H_4Fl + 4TaFl_5$.

		Ber.	Marignac
$3\dot{N}H_4$	= 675,0	10,09	10,41
4Ta	= 3440,0	51,44	51,32
11Fl	= 2571,8	38,47	38,27
	6686,8	100,00	100,00

f) Zink-Tantalfluorid.

Darstellung durch Zusatz von Zinkoxyd zu einer Lösung von Tantalsäure in überschüssiger Flusssäure. Sehr leicht löslich. Krystallisirt schwierig in rhombischen Blättern (Marignac).

Das Salz besteht aus: $3ZnFl + 4TaFl_5 + 21\dot{H}$.

		Ber.	Marignac
3Zn	= 1219,7	12,71	12,06
4Ta	= 3440,0	35,85	35,92
11Fl	= 2571,8	26,82	27,14
$21\dot{H}$	= 2362,5	24,62	24,88
	9594,0	100,00	100,00

g) Kupfer-Tantalfluorid.

Darstellung wie vorige Verbindung. Leicht löslich und schwer krystallisirbar in durchsichtigen, blauen Krystallen, die wie rhombische, an den Enden vierflächig zugespitzte Prismen aussahen, aber nicht gemessen werden konnten (Marignac).

Zusammensetzung $3CuFl + 4TaFl_5 + 12\dot{H}$.

		Ber.	Marignac
3Cu	= 1187,1	13,88	14,01
4Ta	= 3440,0	40,23	40,42
11Fl	= 2571,8	30,10	29,59
$12\dot{H}$	= 1350,0	15,79	15,98
	8548,9	100,00	100,00

Digitized by Google

XLIX.

Ueber einige Doppelfluoride des Antimons und Arsens.

Die Untersuchungen über die Fluorverbindungen des Niobs und Tantals (dies. Journ. 97, 449) erweckten in Marignac die Hoffnung, unter den entsprechenden Antimon- und Arsen-Fluoriden (mit 5 Aeq. Fluor) den obigen isomorphe anzutreffen. Zwar hat sich diese Hoffnung nicht erfüllt und diess ist auch bei der geringen Aehnlichkeit dieser beiden Gruppen von Metallen nicht gerade sehr befremdend — sind ja noch nicht einmal isomorphe entsprechende antimon- und arsensaure Salze bekannt — aber dennoch wagt der Vf. noch kein endgültiges negatives Urtheil zu fällen, weil die Darstellung gut krystallisirter Fluorantimoniate und Fluorarseniate nur schwierig gelingt. (Arch. des sciences de la biblioth. universelle. Janv. 1867.)

Der einzige Chemiker, der sich nach Berzelius mit den Fluorverbindungen des Antimons beschäftigte, war Flückiger (dies. Journ. 58, 72). Wie dieser dazu kam, zu läugnen, dass eine Verbindung $SbFl_5$ weder für sich, noch in Verbindungen existire, ist schwer zu begreifen, wenn man nicht etwa muthmaassen will, dass er sich durch die Unfällbarkeit des Antimons durch Schwefelwasserstoff in jenen Verbindungen habe täuschen lassen. In der That haben jene Fluorverbindungen die merkwürdige Eigenschaft, dass ihre Lösungen nach 24 Stunden durch Schwefelwasserstoff noch nicht getrübt werden und erst am zweiten Tage einen geringen Niederschlag geben.

Fluantimoniate.

Das *Antimonfluorid* ist unkrystallisirbar, syrupsdick, im Vacuo gummiartig, in der Wärme concentrirt, zersetzt es sich und scheidet einen weissen Niederschlag — wahrscheinlich ein Oxyfluorid — ab. Setzt man Kali, Natron oder Ammoniak hinzu, so kann man aus höchst concentrirter Lösung krystallisirte Doppelfluoride gewinnen.

Diese sind äusserst leicht löslich, fast alle mehr oder

Digitized by Google

weniger deliquescent, und ihre Lösung wird im Beginn weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Säuren, noch durch kaustische oder kohlensaure Alkalien gefällt. Mit kohlensauren Alkalien entsteht nach einiger Zeit eine Fällung und sogleich, wenn man kocht.

Krystallisirt halten sie sich unzersetzt, in Lösung aber hauchen sie Flusssäure aus und bei wiederholtem Lösen und Verdampfen gehen sie in Oxyfluoride über.

Der Vf. hat nur die Doppelfluoride der Alkalien untersucht, da die des Zinks und Kupfers gar zu schwierig krystallisirten.

Die Methode der Analysen war folgende: Die wasserhaltigen Salze wurden mit überschüssigem Bleioxyd geglüht und der Gewichtsverlust als Wasser angenommen. Zur Bestimmung der anderen Bestandtheile erhitzte man eine Probe mit überschüssiger Schwefelsäure (wobei kein Fluorantimon weggeht), vertheilte in Wasser und behandelte die milchige Flüssigkeit lange Zeit mit Schwefelwasserstoff. Nach Entfernung des Ueberschusses von Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme wurde filtrirt und das Antimonsulfür, so wie das Alkalisulfat im Filtrat, wie gewöhnlich ermittelt. Zur Unterscheidung der Fluoride von den Oxyfluoriden machte der Vf. eine Bestimmung des Fluors, indem er die Lösung mit Calciumsulfhydrat und reinem kohlensaurem Kali (in gewogenen Mengen) fällte und den Niederschlag nach H. Rose's Vorschrift behandelte.

Kalium-Antimonfluoride.

Das *Salz mit* 1 *Aeq. Fluorkalium*, $KFl.SbFl_5$, erhält man durch Lösen des gummiartigen antimonsauren Kalis in Flusssäure und Concentriren der Lösungen in kleinen rhomboidalen unbestimmbaren Blättern, sehr löslich, aber nicht deliquescent. Es hat die Zusammensetzung $KFl.SbFl_5$.

	Atom	Ber.	Gef.
Sb =	122	44,36	44,32
K =	39	14,18	14,43
Fl_6 =	114	41,46	40,63

Das *Salz mit* 2 *Aeq. Fluorkalium*, $2KFl.SbFl_5 + 2H_2O$, entsteht aus dem vorigen, wenn dieses mit überschüssigem

Digitized by Google

Fluorkalium behandelt wird. Es bildet schöne glänzende und in trockener Luft beständige messbare Krystalle des zwei- und eingliedrigen Systems, die bei 90° schmelzen, dann Wasser und zugleich Flusssäure verlieren und sich nicht mehr vollständig in Wasser lösen, sondern einen gummiartigen Rückstand hinterlassen.

Natrium-Antimonfluoride.

Die Verbindung, $NaFl + SbOFl_3 + H_2O$, scheidet sich in sehr kleinen hexagonalen Prismen aus, wenn Antimonfluoridlösung, die überschüssige Flusssäure enthält, mit kohlensaurem Natron verdampft wird. Die Krystalle sind sehr leicht löslich und zerfliesslich.

Natrium-Antimonfluorid, $NaFl.SbFl_5$, entsteht, wenn das vorige Salz in Flusssäure gelöst und verdampft wird. Es bildet anscheinend cubische, aber doppelt brechende Krystalle, die deliquesciren und Flusssäure verlieren, indem sie in das vorige Salz zurückgehen.

Ammonium-Antimonfluoride.

Das einfache Fluorid, $NH_4Fl.SbFl_5$, bildet kleine deliquescente hexagonale Nadeln, die mit Kalk geglüht 11 p.C. verlieren. Geglüht mit Schwefelsäure hinterlassen sie antimonsaures Antimonoxyd.

Das zweifache Fluorid, $(2NH_4Fl.SbFl_5)_2 + H_2O$, entsteht aus dem vorigen durch Eindampfen mit Fluorammonium. Es bildet messbare Blätter des geraden rhombischen (zweigliedrigen) Systems (Combinationen von $P.\infty P.\infty\breve{P}\infty.oP.\breve{P}\infty$; Axenverhältniss a : b : c = 0,9827 : 1 : 1,140), welche ein wenig deliquescent sind.

Fluarseniate.

Diese bis jetzt noch unbekannte Classe von Verbindungen sind noch schwieriger krystallisirt zu erhalten, als die Fluantimoniate und der Vf. hat deshalb nur einige Kalisalze untersucht. Die des Ammoniums existiren wahrscheinlich, aber sie sind unkrystallisirbar.

Die Fluarseniate werden durch Schwefelwasserstoff gefällt, aber nur langsam, nach 2 Tagen noch nicht vollständig. Sie wurden behufs der Analyse ebenfalls durch Schwefelsäure

Digitized by Google

zersetzt, aber nicht bis zur Rothgluth erhitzt, damit nicht Arsen sich verflüchtige.

Trocken sind sie beständig, in Lösung dagegen hauchen sie Fluorwasserstoff aus und man erhält Oxyfluoride.

Einfaches Kalium-Arsenfluorid, $(KFl.AsFl_6)_2 + H_2\Theta$, gewinnt man leicht durch Eindampfen der Lösung von arsensaurem Kali in Flusssäure. Die kleinen aber zierlichen Krystalle sind flächenreiche Combinationen des zweigliedrigen Systems $oP\,.\,P\,.\,{}^1/_2P\,.\,\infty\breve{P}{}^1/_2\,.\,\infty\bar{P}\infty\,.\,\infty\breve{P}\infty\,.\,\breve{P}\infty\,.\,{}^1/_3\breve{P}\infty$, Axenverhältniss der Grundform: a : b : c = 0,8396 : 1 : 0,2517. Sie schmelzen und entwickeln dabei Wasser und Flusssäure.

Kalium-Arsenoxyfluorid, $KFl.As\Theta Fl_3 + H_2\Theta$, entsteht aus dem vorigen durch wiederholtes Auflösen und Abdampfen oder wenn arsensaures Kali in ungenügender Menge Flusssäure gelöst wird. Es krystallisirt in rhomboidalen Lamellen.

Die Analyse ergab:

	Atom	Ber.	Gef.
As =	75	33,48	31,69
K =	39	17,41	17,75
Θ =	16	7,14	17,75
Fl_4 =	76	33,93	32,11
$H_2\Theta$ =	18	8,04	9,06

Zweifach-Kaliumarsenfluorid, $2KFl.AsFl_5 + H_2\Theta$, erhält man aus den vorigen Salzen durch Zusatz von Fluorkalium in ziemlich grossen glänzenden und luftbeständigen zweigliedrigen Krystallen, die häufig nur aus Combinationen von $oP.\infty P.$, bisweilen noch aus $\infty\bar{P}2\,.\,P\,.\,\breve{P}\infty\,.\,2\breve{P}\infty$ bestehen. Axenverhältniss a : b : c = 0,8847 : 1 : 0,6453.

Das *Oxyfluorid*, $4KFl.As_2\Theta Fl_8 + 3H_2\Theta$, vielleicht $(2KFl.AsFl_5) + (2KFl.As\Theta Fl_3) + 3H_2\Theta$, bildet sich, wenn das vorige Salz wiederholten Lösungen und Abdampfungen unterworfen wird, oder wenn man zu dem Kaliumarsenoxyfluorid noch Fluorkalium hinzufügt.

Es bildet sehr glänzende aber nicht bestimmbare Krystalle, die in einander verfilzt und warzenförmig gruppirt, ausserdem sehr flächenreich und stark gestreift sind.

Digitized by Google

L.

Ein Beitrag zum Sodaprocess.

Von

Dr. Theodor Petersen.

(Im Auszuge aus dem VII. Bericht des Offenbacher Vereins für Naturkunde.)

Vor einiger Zeit erhielt ich einen Rückstand von der Sodaauslaugung von Herrn Dr. Hallwachs in Darmstadt zur näheren Untersuchung.

Das Material war hellgelblichgrün, nicht feucht, reagirte schwach alkalisch. Mit Salzsäure behandelt, wurde viel schweflige Säure, wenig Schwefelwasserstoff entbunden.

Der wässerige Auszug gab mit Zinksulfat einen sehr geringen Niederschlag von Schwefelzink, in Salzsäure ohne Trübung vollkommen löslich — Abwesenheit von Mehrfachschwefelcalcium. Das Filtrat vom wenigen Schwefelzink und kohlensauren Zink reagirte mit Silberlösung stark auf schweflige und unterschweflige Säure.

Als die Substanz mit Wasser unter Luftabschluss gekocht wurde, entwickelte sie leicht wahrnehmbare Kohlensäure, woraus geschlossen wurde, dass kein Aetzkalk vorhanden. Vielleicht rührt diese Kohlensäure von etwas Magnesia alba her, welche beim Kochen mit Wasser bekanntlich Kohlensäure ausgiebt.

Die Substanz wurde nicht getrocknet (wegen etwaiger Zersetzung), aber möglichst gut gemischt bei den Untersuchungen verwendet.

Feste Bestandtheile überhaupt.

1) Angew. 7,0590 Grm. Mit Salzsäure und Salpetersäure behandelt. Die humösen Bestandtheille der Kohle vollständig zerstört.

Sand 0,3935. Lösliche Kieselsäure 0,1625. Eisenoxyd 0,1030. Thonerde 0,0645. Kohlensaurer Kalk 4,8260. Schwefelsaures Natron und schwefelsaure Magnesia 0,3320. Pyrophosphorsaure Magnesia 0,1555.

Digitized by Google

2) Angew. 2,3633 Grm.

Schwefelsaures Natron und schwefelsaure Magnesia 0,0990. Pyrophosphorsaure Magnesia 0,0515. Thonerde 0,0243. Eisenoxyd 0,0287.

3) Angew. 10,6830 Grm. Aus dem wässerigen Auszuge erhaltenes Chlorsilber 0,0095.

Kohlensaures und gebundenes Natron.

4) Angew. 9,6950 Grm. Wässeriger Auszug mit Normalschwefelsäure austitrirt (kohlensaures Natron).

Gebraucht 1,15 C.C.

5) Angew. 17,1590 Grm. Desgleichen.

Gebraucht 1,65 C.C. Normalschwefelsäure.

Kohle und Sand.

6) Angew. 3,3438 Grm. Mit concentrirter Salzsäure in der Wärme behandelt.

Rückstand: Sand, Kohle und Schwefel 0,4221.

Mit Schwefelkohlenstoff behandelt, die Kohle durch anhaltendes Glühen an der Luft verbrannt. Sand 0,2135. Kohle 0,1860.

7) Angew. 5,3020 Grm. Desgleichen.

Rückstand 0,7450. Sand 0,3675. Kohle 0,3278.

Kohlensäure und Wasser.

8) Angew. 1,2011 Grm. Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

Kohlensäure 0,4673. Wasser 0,1244.

9) Angew. 2,0662 Grm.

Wasser 0,2315.

Directe Bestimmungen der Kohlensäure gaben mit Chlorbaryum (Auffangen der mit Salzsäure entwickelten Kohlensäure, schwefligen Säure und Schwefelwasserstoff in schwach ammoniakalischem Chlorbaryum, dem kohlensauren Baryt anhängender schwefligsaurer Baryt als schwefelsaurer Baryt in Abzug gebracht) etwas zu viel; mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali etwas zu wenig Kohlensäure. Uebrigens entwickelte sich hierbei durchaus kein Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, wesswegen empfohlen werden kann, bei solchen Kohlensäurebestimmungen, wenn vorhandene schweflige Säure und Schwefelwasserstoff zu binden sind, so-

Digitized by Google

wohl der Schwefelsäure, wie der mit Wasser übergossenen Substanz saures chromsaures Kali beizufügen.

Schwefel im ganzen und im ausgelaugten Rückstande.

10) Angew. 0,9270 Grm. Mit Soda und Salpeter verschmolzen.

Schwefelsaurer Baryt 0,6835. Kohlensaurer Kalk 0,6427.

11) Angew. 0,9417 Grm. Mit Wasser gehörig ausgelaugt.

Rückstand mit Salpeter und Soda verschmolzen. Daraus schwefelsaurer Baryt 0,5272 (Schwefel im Rückstande = 7,69 p.C.)

Schwefelsäure, schweflige und unterschweflige Säure.

12) Angew. 1,9365 Grm. Mit concentrirter Salzsäure unter Luftabschluss gekocht bis zur Vertreibung aller schwefligen Säure und Schwefelwasserstoff. Aus dem Filtrat:

Schwefelsaurer Baryt 0,1282.

13) Angew. 5,3020 Grm. Desgleichen.

Schwefelsaurer Baryt 0,3275.

14) Angew. 5,8868 Grm. Der wässerige Auszug mit Salzsäure gekocht bis zur Austreibung aller schwefligen Säure und Gelbwerden des Schwefels. Derselbe mit rauchender Salpetersäure oxydirt.

Schwefelsaurer Baryt 0,1375. Schwefelsäure auf unterschweflige Säure berechnet.

Eine zweite Bestimmung ergab eine Kleinigkeit weniger.

15) Angew. 1,1115 Grm. Da die schweflige Säure wegen der geringen Löslichkeit des schwefligsauren Kalkes nur theilweise in wässerige Lösung zu bringen war, so wurde mit Hülfe von kohlensaurem Natron ausgelaugt, gelöstes Schwefelalkali durch Zinksulfat entfernt und mit Jodlösung austitrirt.

Gefunden 0,1106 schweflige Säure (nach Abzug der mittitrirten unterschwefligen Säure).

Resultate.

Wasser			10,780
Schwefel, Calcium und Sauerstoff	32,811	Schwefel	10,140
		Calcium	12,785
		Sauerstoff*)	9,886
		Latus	43,591

*) Aus dem Verlust.

Digitized by Google

Transport	43,591
Kohlensaurer Kalk	36,884
Kohlensaure Magnesia	1,742
Kohlensaures Natron	0,568
Natron, gebundenes	0,404
Chlornatrium	0,035
Eisenoxyd	1,337
Thonerde	0,970
Kieselsäure, lösliche	2,302
Sand nebst etwas Thon	6,294
Kohle	5,873
	100,00

Die 32,811 p.C. Schwefelcalciumverbindungen vertheilen sich auf Schwefelcalcium (8,441 p.C), schwefligsauren Kalk (19,113 p.C.; worin 10,2 p.C. schweflige Säure, gefunden 9,95; (bei der Auslaugung mit kohlensaurem Natron ging wohl ein kleiner Theil durch Oxydation für die Titration verloren), unterschwefligsauren Kalk (1,524 p.C.) und schwefelsauren Kalk (3,733 p.C.).

Bei Annahme der wasserhaltigen Salze ergeben sich endlich folgende Annäherungswerthe für die Zusammensetzung des Sodarückstandes:

Schwefelcalcium (CaS)	8,441
Schwefligsaurer Kalk ($CaO.SO_2.2HO$)	24,180
Unterschwefligsaurer Kalk ($CaOS_2O_2.6HO$)	2,607
Schwefelsaurer Kalk ($CaOSO_3.2HO$)	4,721
Kohlensaurer Kalk	36,884
Kohlensaure Magnesia*)	1,742
Kohlensaures Natron	0,568
Chlornatrium	0,035
Thonerde-Natron-Silicat**)	3,676
Eisenoxyd	1,337
Sand	6,294
Wasser	3,642
Kohle	5,873
	100,000

Der vorliegende Sodagyps ist offenbar das Product einer langsamen Oxydation des übrigens gut ausgelaugten Sodarückstandes. Bei rascher Oxydation wird bekanntlich viel

*) Kann auch als Magnesia alba in Rechnung gebracht werden.

**) Mit 0,970 Thonerde, 0,404 Natron und 2,302 Kieselsäure.

Digitized by Google

Mehrfachschwefelcalcium gebildet und ein solches Product in den Sodafabriken zur Wiedergewinnung von Schwefel benutzt. Die Kalksalze der schwefligen Säure, unterschwefligen Säure und Schwefelsäure binden viel Wasser, daher der hohe Wassergehalt des Productes, ohne feucht zu erscheinen, während die an Mehrfachschwefelcalcium reichen Rückstände bei geringerem Wassergehalt schon feucht sind.

Die Sulfosäuren anlangend, so wären neben schwefliger, unterschwefliger Säure und Schwefelsäure noch die Dithionsäure, Trithionsäure, Tetrathionsäure und Pentathionsäure zu berücksichtigen. In Erwägung indessen, dass die letzteren drei Säuren auch von Alkalien in der Wärme leicht in niedere Sulfosäuren zerlegt werden (Fordos und Gélis, Kessler), welcher Fall beim Auslaugen der rohen Soda eintritt, so darf man dieselben wohl füglich ausser Betracht lassen. Unterschwefelsäure könnte eher im Sodarückstande vorhanden sein, da deren Salze sehr beständig sind. Eine Bestimmung derselben neben den anderen Sulfosäuren ist kaum ausführbar, besonders wo die Menge der Unterschwefelsäure doch nur klein sein könnte, wie schon aus dem nur 2,19 p.C. betragenden Gehalt an Schwefelsäure hervorgeht. Daher sind nur schweflige Säure, unterschweflige Säure und Schwefelsäure bei der Aufstellung in Rücksicht genommen worden. Schliesslich sei bemerkt, dass beim Auslaugen des Sodarückstandes mit Wasser unter Luftabschluss in dem wässerigen Auszuge etwas weniger Schwefelsäure gefunden wurde, wie in dem salzsauren.

Nach den in den letzten Jahren veröffentlichten Arbeiten über den Sodaprocess, besonders nach den Untersuchungen von Scheurer-Kestner, ist die Annahme eines unlöslichen Calcium-Oxysulfurets vollständig überflüssig geworden. Das Schwefelcalcium ist für sich schon in Wasser so gut wie unlöslich. Noch bevor ich von jenen Arbeiten Kenntniss genommen, gelangte ich zu demselben Schlusse, zumal auch in anderen von mir untersuchten Rückständen kein Aetzkalk zu entdecken war. Bei einigermaassen betriebener Auslaugung ist solches auch gar nicht denkbar, und wenn Analysen von Sodarückständen über 10 p.C. Aetzkalk aufweisen, so sind

Digitized by Google

dieselben eben unrichtig, wenigstens in Aufstellung der Resultate. Wie sollen beispielsweise 11,79 p.C. Zweifachschwefelcalcium bestehen können! *)

Der Sodaprocess lässt sich einfach und kurz wie folgt zusammenfassen.

1) Natriumsulfat und Kohle werden in Schwefelnatrium und Kohlensäure verwandelt:

$$NaOSO_3 + 2C = NaS + 2CO_2.$$

2) Gleichzeitig geben Schwefelnatrium und kohlensaurer Kalk Schwefelcalcium und kohlensaures Natron.

$$NaS + CaOCO_2 = NaOCO_2 + CaS.$$

Schwefelnatrium und Aetzkalk wirken bei Rothglühhitze nicht auf einander ein, dagegen ist beobachtet worden, dass bei zu hoher Temperatur des Ofens aus kohlensaurem Natron und Schwefelcalcium wieder Schwefelnatrium rückgebildet wurde (verbrannte Soda).

3) Bei gewöhnlich vorhandenen Ueberschuss von kohlensaurem Kalk und Kohle wird endlich Aetzkalk gebildet, wahrnehmbar an der Entwickelung von Kohlenoxyd:

$$CaOCO_2 + C = CaO + 2CO.$$

Beim Auslaugen giebt letzterer zur Bildung von Aetznatron Veranlassung.

$$CaO + NaOCO_2 = CaOCO_2 + NaO.$$

Durch grösseren Zusatz von kohlensaurem Kalk und Kohle und entsprechend längere Schmelzung wird daher die Menge von Aetznatron erhöht und umgekehrt vermindert.

LI.

Zur Kenntniss des Osmiums.

Hierüber theilt Wöhler Folgendes mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. **140**, 253).

Die Annahme, dass Osmium beim Schmelzen mit Kalihydrat in Osmiumsäure, $\dot{O}s$, übergehe, ist nicht richtig. Denn in einer solchen Lösung verursachen Säuren einen schwarzen

*) Nach Unger.

Digitized by Google

Niederschlag neben der Bildung von Osmiumsäure, was bei reinem osmiumsauren Kali nicht der Fall ist. Es muss also in jenem Fall eine niedrigere Oxydationsstufe in Osmiumsäure und schwarzes Oxyd zerfallen, und dieselbe kann nicht osmige Säure, Ös, sein, weil die obige Lösung rein gelb ist, während die des osmigsauren Kalis violett ist.

Ganz ähnlich verhält sich Ruthenium und darum kann man Osmium von Ruthen durch Schmelzen mit Kali nicht trennen.

Auch die Angaben Claus' (dies. Journ. 90, 91) sind unbefriedigend und geben keine Aufklärung.

Als der Vf. sublimirte Osmiumsäure in Kalilauge löste, gab die tief rothgelbe Lösung, über Kalihydrat verdunstet, warzenförmige undurchsichtige Aggregate, die sich rothgelb in wenig Wasser völlig lösten, und durch Salpetersäure fiel in der concentrirten Lösung anfangs weisse Osmiumsäure, später ein graues Oxyd.

Mit Kalihydrat geschmolzenes Osmium löste sich völlig in Wasser mit rothgelber Farbe, die in einer Retorte bis zu $^1/_4$ abdestillirte Lösung gab violette Oktaëder von osmigsaurem Kali und die davon abgegossene gelbe Lösung, mit reiner Kohlensäure behandelt, entfärbte sich zuerst, wurde hierauf violett und schied einen graulich violetten Niederschlag und freie Osmiumsäure ab. Der Niederschlag, mit viel Wasser behandelt, löste sich violett und hinterliess ein wenig schwarzes Oxyd. Die violette Lösung wurde durch Salpetersäure schwarz gefällt, indem Osmiumsäure sich bildete. Auf gleiche Art zersetzt Kohlensäure die Lösung der violetten Krystalle.

Das schwarze Oxyd löst sich in concentrirter Salzsäure purpurfarbig und wird dann gelbbraun, schliesslich grün, beim Erhitzen bräunlich gelb. Schweflige Säure macht sie rein gelb, reducirt aber nichts, dagegen fällt Zink das Metall in schwarzen Flocken.

Digitized by Google

LII.

Chemische Untersuchung einiger Ost-Indischen Fettarten.

Von

Dr. A. C. Oudemans jun.

(Fortsetzung von Bd. 99, S. 407.)

6) Oel von Thevetia nereifolia (Cerbera Thevetia).

Ueber dieses Oel und über die Pflanze, wovon es abstammt, theile ich folgende Notiz von Herrn Dr. de Vry mit:

„Die *Cerbera Thevetia* ist von Mauritius oder West-Indien aus als Zierpflanze in Java eingeführt. Die trocknen Samen geben nur eine geringe Ausbeute an verwerthbarem Material (aus 3580 Grm. trockner Samen bekam ich nur 425 Grm. geschälte Samen): dagegen giebt die Pflanze das ganze Jahr hindurch Blumen und Früchte. 16,585 Grm. geschälte und bei 190° C. getrocknete Samen gaben durch Ausziehen mit Benzol 9,5 Grm. Fett, also 57 p.C. Durch einmaliges Pressen bekam ich aus 600 Grm. trocknen Samen 245 Grm. Oel, also 41 p.C. Das Oel war bei der mittleren Temperatur meines Laboratoriums zu Bandong (25° C.) stets flüssig und sehr angenehm von Geschmack. Ausser diesem Oel enthalten die Samen der *Thevetia nereifolia* ein von mir entdecktes, krystallisirbares Glucosid zu ungefähr 4 p.C. Dieses Glucosid, von mir vorläufig *Thevetin* genannt, wird von mir in Vereinigung mit meinem Freunde H. Will in Giessen untersucht."

Die Untersuchung dieses nicht trocknenden Oeles führte mich zu dem Ergebniss, dass es aus einem Gemisch von Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure besteht.

Die Anwesenheit der Oelsäure wurde zunächst dargethan durch die Verwandlung, welche die aus dem in Aether löslichen Bleisalze abgeschiedene flüssige Säure unter dem Einflusse von salpetriger Säure erlitt. Dadurch bekam ich eine grosse Menge einer festen Substanz, welche nach dem Krystal-

Digitized by Google

lisiren aus Weingeist bei 44° C. schmolz und welche bei der Analyse sich als identisch mit Elaidinsäure erwies.

1) 0,2011 Grm. dieser Substanz gab 0,5632 Grm. $\mathrm{CO_2}$ und 0,2209 Grm. $\mathrm{H_2O}$.

2) 0,2270 Grm. derselben gaben 0,6350 Grm. $\mathrm{CO_2}$ und 0,2513 Grm. $\mathrm{H_2O}$.

Also

	1.	2.	$\mathrm{C_{18}H_{34}O_2}$
C =	76,4	76,3	76,6
H =	12,2	12,3	12,1

Was die festen Fettsäuren der Reihe $\mathrm{C_nH_{2n}O_2}$ betrifft, so wurde ich anfangs durch den niedrigen Schmelzpunkt derselben (55—56°C.) zu der Meinung geführt, dass ich hauptsächlich mit Myristinsäure zu thun hatte. Eine eingehende Untersuchung stellte jedoch bald heraus, dass in dem Fettsäure-Gemenge keine Spur von Myristinsäure und nur Stearinsäure und Palmitinsäure enthalten waren.

Durch fractionirte Fällung mit essigsaurer Magnesia bekam ich nämlich folgende Säureportionen:

A	Schmelzpunkt	55° C.
B	„	56° C.
C	„	59° C.
D	„	60,3° C.
E	„	61° C.
F	„	60,5° C.
G	„	61° C.

Aus den nur ein Paar Grammen wiegenden Portionen A und B erhielt ich durch Krystallisiren aus absolutem Alkohol eine Säure von 62° C. Schmelzpunkt, welche ich ihrer geringen Menge wegen, nicht weiter trennen konnte. Diese Säure hatte ein *welliges*, wachsartiges Ansehen, war ziemlich hart und bekam beim Festwerden nach der Schmelze Risse. Ihre Analyse führte zu folgenden Ergebnissen:

1) 0,2173 Grm. der Substanz gaben 0,6048 Grm. $\mathrm{CO_2}$ und 0,2472 Grm. $\mathrm{H_2O}$.

2) 0,1899 Grm. derselben gaben 0,5278 Grm. $\mathrm{CO_2}$ und 0,2218 Grm. $\mathrm{H_2O}$.

Digitized by Google

Also

	1.	2.
C =	75,8	75,8
H =	12,6	13,0

Diese Zahlen gehören einem Gemenge von etwa 70 p.C. Stearinsäure und 30 p.C. Palmitinsäure an, dessen Schmelzpunkt nach Heintz bei 62°,9 C. liegt.

Ich schritt jetzt sogleich zur Untersuchung der oben bezeichneten Säure G. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol bekam ich hieraus eine Säure, die bei 62° C. schmolz.

Folgende Analysen beweisen die Identität dieser Säure mit Palmitinsäure.

1) 0,2065 Grm. der Substanz gaben 0,5647 Grm. CO_2 und 0,2344 Grm. H_2O.
2) 0,2101 Grm. derselben gaben 0,5768 Grm. CO_2 und 0,2364 Grm. H_2O.

übereinstimmend mit folgenden Procenten an C und H.

	1.	2.	$C_{16}H_{32}O_2$
C =	74,5	74,9	75,0
H =	12,6	12,5	12,5

Zur Bestimmung des quantitativen Verhältnisses von dem flüssigen zum festen Fette wurden 1,645 Grm. neutrale Bleisalze mit Aether vollkommen ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdampfen 1,021 ölsaures Bleioxyd; also waren 0,624 Grm. palmitinsaures und stearinsaures Bleioxyd zurückgeblieben. Hieraus berechnet man 63 p.C. Triolein und 37 p.C. Tripalmitin (und Tristearin).

7) Oel von Cerbera Odollam.

Die Früchte von *Cerbera Odollam* (Malayisch: Bintaro Gedèh) enthalten ein Oel, das als giftig bekannt ist. Herr de Vry berichtet mir darüber folgendes:

„Das von mir gepresste Oel ist ebenso wie das von den Eingebornen bereitete giftig, wahrscheinlich in Folge der Anwesenheit eines krystallisirbaren Glucosids, das von mir gefunden und vorläufig *Cerberin* genannt ist. Dieses im Oel gelöste Glucosid sondert sich allmählig krystallinisch ab, wenn das Oel in der geringst möglichen Menge alkoholfreien Aether gelöst, und sodann stehen gelassen wird. Das eben gesagte

Digitized by Google

gilt nur von dem aus frischen und gut getrockneten Früchten gesammelten Oel; das aus zersetzten und gegohrenen Früchten bereitete kann sich in dieser Hinsicht anders verhalten."

„Die Ausbeute von Oel aus den frischen Früchten war folgende: 25 Kilogrm. frische Früchte gaben 625 Grm. geschälte und bei 100° C. getrocknete Früchte, woraus durch zweimaliges Pressen 280 Grm. (also 44,8 p.C.) Oel erhalten wurde. Durch Ausziehen mit Benzol wurde aus 23,7 Grm. bei 100 p.C. getrockneten Samen 13,7 Grm. (also 57,8 p.C.) Oel erhalten."

Die Untersuchung dieses Oels führte zu denselben Ergebnissen als die des Oels von *Cerbera Thevetia*. Durch Trennung der festen, fetten Säuren nach der Methode von Heintz bekam ich einige Säuren mit den folgenden Schmelzpunkten:

A	Schmelzpunkt	54,3° C.
B	„	55°
C	„	57°
D	„	59°
E	„	59,8°
F	„	62,1°
G	„	60,0°
H	„	61°
I	„	60,5°

Durch wiederholtes Krystallisiren der Säuren A und B bekam ich eine Säure von 57° C. Schmelzpunkt, welche, ihrer geringen Menge wegen, ohne Weiteres analysirt wurde. Ich erhielt dabei folgende Resultate:

1) 0,2357 Grm. der Substanz gaben 0,6512 Grm. $\mathfrak{C}\Theta_2$ und 0,2690 Grm. $H_2\Theta$.
2) 0,2500 Grm. derselben gaben 0,6910 Grm. $\mathfrak{C}\Theta_2$ und 0,2858 Grm. $H_2\Theta$.

Also

	1.	2.
$\mathfrak{C}$ =	75,5	75,4
H =	12,7	12,7

was mit einem Gemenge von ungefähr 40 p.C. Stearinsäure und 60 p.C. Palmitinsäure übereinstimmt.

Auch hier erwiesen sich die letzten Säureportionen als reine Palmitinsäure. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol

Digitized by Google

wurde eine Substanz von 62° C. Schmelzpunkt gewonnen, welche, wie folgende Analysen zeigen, mit der eben genannten Säure identisch war.

1) 0,2244 Grm. der Substanz gaben 0,6122 Grm. $\mathrm{CO_2}$ und 0,2532 Grm. $\mathrm{H_2O}$.
2) 0,1161 Grm. derselben gaben 0,3176 Grm. $\mathrm{CO_2}$ und 0,1331 Grm. $\mathrm{H_2O}$.

Also

	1.	2.	$\mathrm{C_{16}H_{32}O_2}$
C =	74,5	75,0	75,0
H =	12,5	12,7	12,5

Die Oelsäure, welche aus einer besonderen Menge Oel abgeschieden, und deren ätherische Lösung durch Destillation im Wasserstoffstrome von ihrem Lösungsmittel befreit war, wurde durch salpetrige Säure bald in eine feste Masse verwandelt, woraus sich durch Krystallisiren aus Alkohol eine bei 44° C. schmelzende Elaidinsäure bereiten liess.

Folgende Analysen mögen als Beleg für die Identität derselben angeführt werden:

1) 0,2043 Grm. der Substanz gaben 0,5718 Grm. $\mathrm{CO_2}$ und 0,2249 Grm. $\mathrm{H_2O}$.
2) 0,2172 Grm. derselben gaben 0,6073 Grm. $\mathrm{CO_2}$ und 0,2386 Grm. $\mathrm{H_2O}$; übereinstimmend mit:

	1.	2.	$\mathrm{C_{18}H_{34}O_2}$
C =	76,3	76,3	76,6
H =	12,2	12,2	12,1

Das Verhältniss von flüssigem und festem Fett wurde endlich aus der Analyse der fettsauren Bleisalze mittelst Aethers abgeleitet. Aus 4,064 Grm. gemengte Bleisalze wurden durch Aether 2,512 Grm. ölsaures Bleioxyd ausgezogen, was mit einem Gehalt von 62 p.C. Triolein auf 38 p.C. Tripalmitin und Tristearin übereinstimmt.

8) Oel von Samadera Indica.

Herr de Vry bekam aus 640 Grm. der bei 100° C. getrockneten Samen von *Samadera Indica* (Malayisch: Gatip pahit) durch einmaliges Pressen 210 Grm. also 32,0 p.C. eines hellgelben, bitter schmeckenden Oels.

Digitized by Google

Das Oel von *Samadera Indica* gehört ebenso wie alle bisher von mir untersuchten ostindischen Oele zu den nicht trocknenden.

Obgleich die Bereitung der Oelsäure aus diesem Fette mit grosser Sorgfalt geschah, und der Aether im Wasserstoffstrom von der Säure abdestillirt war, so schien diese doch schon durch oxydirende Einflüsse ziemlich verändert zu sein. Durch salpetrige Säure konnte ich nur eine verhältnissmässig geringe Menge Elaidinsäure daraus bereiten. Da die Temperatur der Luft gerade sehr niedrig war, (—7° C.) so versuchte ich, jedoch vergebens, die Oelsäure selbst zum Krystallisiren zu bringen. Die Analyse der bei 44° C. schmelzenden, durch N_2O_3 gebildeten festen Säure liess jedoch über die Natur dieser Substanz keinen Zweifel übrig.

1) 0,2010 Grm. derselben gaben 0,5631 Grm. CO_2 und 0,2182 Grm. H_2O.
2) 0,1933 Grm. derselben gaben 0,5368 Grm. CO_2 und 0,2072 Grm. H_2O.

Also

	1.	2.	$C_{18}H_{34}O_2$
C =	76,4	76,0	76,6
H =	12,1	12,0	12,1

Bei der Untersuchung der festen Fettsäuren wiederholte sich die schon mehrmals bei anderen Fetten von mir beobachtete Erscheinung, dass sie zum grössten Theil aus *einem* Glied der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ und zum geringen Theil aus einem anderen Theil derselben Reihe bestehen. Durch fractionirte Fällung mit essigsaurer Magnesia bekam ich verschiedene Präcipitate, woraus folgende Säuren abgeschieden wurden:

A	Schmelzpunkt	69° C.
B	„	68°
C	„	63°
D	„	65°
E	„	57°
F	„	55°
G	„	55°

Die Säuren A und B aus starkem Weingeist krystallisirt, und darauf geschmolzen, hatten ganz und gar das Aussehen

Digitized by Google

und den Schmelzpunkt der Stearinsäure und erwiesen sich auch bei der Analyse damit identisch:

1) 0,2282 Grm. der Substanz gaben 0,6338 Grm. $\mathfrak{C}\mathfrak{O}_2$ und 0,2603 Grm. $H_2\mathfrak{O}$.
2) 0,1969 Grm. derselben gaben 0,5454 Grm. $\mathfrak{C}\mathfrak{O}_2$ und 0,2244 Grm. $H_2\mathfrak{O}$.

	Gef. 1.	Gef. 2.	$\mathfrak{C}_{18}H_{36}\mathfrak{O}_2$
$\mathfrak{C}$ =	76,0	75,6	76,1
H =	12,7	12,7	12,7

Die Säure G, wovon mir nur wenig zu Gebote stand, hatte, auch nachdem sie aus Alkohol umkrystallisirt und sodann geschmolzen war, das besondere wellige, wachsartige und unkrystallinische eines Gemenges von Stearinsäure und Palmitinsäure. Die Analyse dieser Säuren gab folgende Zahlen:

0,1896 Grm. der Substanz gaben 0,5240 Grm. $\mathfrak{C}\mathfrak{O}_2$ und 0,2136 Grm. $H_2\mathfrak{O}$, übereinstimmend mit

$\mathfrak{C}$ = 75,4
H = 12,5

Es ist also aus allem Vorhergehenden deutlich, dass die festen fetten Säuren hier zum grössten Theil aus Stearinsäure und zum kleinsten Theile aus Palmitinsäure bestanden. Wenn ich die Masse der gewonnenen Säureportionen in Betracht ziehe, kann letztere kaum $^1/_{10}$ des Ganzen betragen haben.

Endlich habe ich für das gegenseitige Verhältniss der festen und flüssigen Glyceride folgendes Ergebniss erhalten: 0,966 Grm. der neutralen Bleisalze gaben an Aether 0,814 Grm. ölsaures Bleioxyd ab. Hieraus berechnet man 84 p.C. Trioleïn auf 16 p.C. Tristearin und Tripalmitin.

9) Oel von Gossampinus albus.

Gossampinus albus (oder *Bombax pentandra. L.* Malayisch: *Randoe*) gehört zu den Pflanzengattungen, welche Baumwolle liefern. Die Fasern, welche in der Samenkapsel dieser Pflanze die Samen umgeben, sind jedoch so kurz, dass sie sich nicht ohne grosse Mühe spinnen lassen, wesshalb man sie, wenigstens auf der Insel Java vorzüglich nur zum Ausstopfen

Digitized by Google

von Kissen, Betten und dergleichen benutzt. Diese Art Baumwolle selbst trägt im Malayischen den Namen: *Kapok* und wird auch durchgängig so von den Holländern in der Kolonie genannt.

Herr Dr. de Vry bekam durch Pressen aus 2155 Grm. Samen 192 Grm., also 8,9 p.C Oel; durch Ausziehen mit Benzol bekam er aus 22,5 Grm. bei 100° C. getrockneten Samen 4,18 Grm., also 18,57 p.C. Oel.

Das Oel, wie ich es von Herrn Dr. de Vry empfing, war gelblich, wasserhell, von ziemlich reinem Geschmack und nicht trocknend. Es unterscheidet sich also in jeder Hinsicht von dem sogenannten Baumwollensamenöl, das gegenwärtig in den europäischen Handel kommt, und das dunkelbraunroth von Farbe, dickflüssig und ranzig ist und also dem Oel von *Gossampinus albus* sehr nachsteht.

Die mit vieler Sorgfalt bereitete Oelsäure war bei einer Wintertemperatur von 7° C. nicht zum Krystallisiren zu bringen; durch Einleiten von N_2O_3 bekam ich jedoch eine ziemlich grosse Menge bei 44° C. schmelzende Elaidinsäure.

1) 0,2192 Grm. der Substanz gaben 0,6176 Grm. CO_2 und 0,2382 Grm. H_2O.
2) 0,2202 Grm. desselben gaben 0,6131 Grm. CO_2 und 0,2378 Grm. H_2O.

	Gef.		
	1.	2.	$C_{18}H_{34}O_2$
O =	76,8	76,0	76,6
H =	12,1	12,4	12,1

Die festen fetten Säuren wurden durch fractionirte Fällung mit essigsaurer Magnesia in folgende fünf Portionen getrennt.

A	Schmelzpunkt	56° C.
B	„	56° C.
C	„	53,2° C.
D	„	55° C.
E	„	53° C.

Wenn man diese Schmelzpunkte übersieht, würde man geneigt sein, auf die Anwesenheit der Palmitinsäure und Myristinsäure zu schliessen. Indessen war von letzterer keine Spur zu finden; und bei eingehender Untersuchung stellte

Digitized by Google

sich die Anwesenheit der Stearinsäure neben der der Palmitinsäure heraus.

Die Portion A nochmals in fünf kleinere Portionen getrennt, lieferte folgende Säuren:

A 1	Schmelzpunkt	54,5°
A 2	„	57°
A 3	„	60,5°
A 4	„	59,5°
A 5	„	59,5°

Nach dem Umkrystallisiren aus wenig Alkohol kam A 1 auf einen Schmelzpunkt von 57° C. Die Analyse gab Zahlen, welche auf ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure weisen, die aber nicht ganz mit dem niedrigen Schmelzpunkt in Einklang zu bringen sind. Ich zweifle jedoch keineswegs an der Anwesenheit der Stearinsäure und glaube den zu niedrigen Schmelzpunkt irgend einer geringen Beimengung (vielleicht von stearinsaurem Aether) zuschreiben zu müssen. Leider war kein Material mehr vorhanden, um näher auf die Sache einzugehen.

1) 0,2086 Grm. der Säure A 1 gaben 0,5792 Grm. CO_2 und 0,2371 Grm. H_2O.
2) 0,2070 Grm. der Säure A 2 gaben 0,5710 Grm. CO_2 und 0,2331 Grm. H_2O.

	Gef.		$C_{18}H_{36}O_2$	$C_{16}H_{32}O_2$
	A 1	A 2		
C =	75,7	75,2	76,1	75,0
H =	12,7	12,5	12,7	12,5

Die Säure A 5 umkrystallisirt gab eine sehr schöne krystallinische Substanz von 62° C. Schmelzpunkt, welche sich als Palmitinsäure erwies.

0,1950 Grm. davon gaben 0,5344 Grm. CO_2 und 0,2209 Grm. H_2O.

	Gef.	$C_{16}H_{32}O_2$
C =	74,8	75,0
H =	12,6	12,5

Eine Analyse der gemengten neutralen Bleisalze lieferte folgendes Resultat: 3,3975 Grm. neutrale Bleisalze gaben an reinen Aether 2,5175 Grm. ölsaures Bleioxyd ab. Hieraus

Digitized by Google

berechnet man 0,661 Grm. Tripalmitin (und Tristearin) auf 1,928 Grm. Triolein oder 25 p.C. Tripalmitin + Tristearin und 75 p.C. Triolein.

10) Fett von Terminalia Catappan.

Dieses Fett stellte bei mittlerer Temperatur (15° C.) eine sehr weisse, ziemlich feste Masse von einigermaassen ranzigen Geschmack dar.

Herr Dr. de Vry hatte aus 11,7 Grm. geschälten und bei 100° getrockneten Samen durch Ausziehen mit Benzol 6,06 Grm. oder 51,18 p.C. Fett bekommen.

Obgleich die ganze Menge des mir zu Gebote stehenden Fettes nur etwa 40 Grm. betrug, so gelang es mir doch noch eine zur Analyse hinlängliche Menge Elaidinsäure aus der abgeschiedenen Oelsäure zu gewinnen.

Von dieser Säure, welche bei 44,2° schmolz, wurden folgende Analysen gemacht:

1) 0,1914 Grm. der Substanz gaben 0,5368 Grm. CO_2 und 0,2123 Grm. H_2O.
2) 0,2053 Grm. derselben gaben 0,5736 Grm. CO_2 und 0,2256 Grm. H_2O.

	Gef. 1.	Gef. 2.	$C_{18}H_{34}O_2$
C =	76,5	76,2	76,6
H =	12,3	12,2	12,1

Die geringe Menge Material, worüber ich verfügen konnte, liess begreiflicherweise keine genaue Trennung der festen Fettsäuren zu. Dessen ungeachtet glaube ich die Stearinsäure und Palmitinsäure als Bestandtheile des untersuchten Fettes sicher nachweisen zu können.

Eine Trennung der vereinigten festen Säuren nach der Methode von Heintz gab folgendes Resultat:

A	Schmelzpunkt	57° C.
B	„	59,8°
C	„	58°
D	„	60°
E	„	61°

Die Säuren A und D wurden, nachdem sie durch Krystallisiren aus Alkohol gereinigt waren, analysirt.

Digitized by Google

1) 0,2058 Grm. von A gaben 0,5692 Grm. $\mathfrak{C}\mathfrak{O}_2$ und 0,2404 Grm. $H_2\mathfrak{O}$.
2) 0,2153 Grm. von A gaben 0,5935 Grm. $\mathfrak{C}\mathfrak{O}_2$ und 0,2451 Grm. $H_2\mathfrak{O}$.
3) 0,1833 Grm. von D gaben 0,5046 Grm. $\mathfrak{C}\mathfrak{O}_2$ und 0,2115 Grm. $H_2\mathfrak{O}$.
4) 0,2101 Grm. von D gaben 0,5750 Grm. $\mathfrak{C}\mathfrak{O}_2$ und 0,2362 Grm. $H_2\mathfrak{O}$.

Also

A		D			
1.	2.	3.	4.	$\mathfrak{C}_{18}H_{36}\mathfrak{O}_2$	$\mathfrak{C}_{16}H_{32}\mathfrak{O}_2$
75,4	75,2	75,0	74,8	76,1	75,0
12,9	12,7	12,8	12,5	12,7	12,5

Aus diesen Ergebnissen glaube ich auf die Anwesenheit einer grösseren Menge Palmitinsäure und einer geringeren Menge Stearinsäure schliessen zu dürfen.

Schliesslich wurde noch eine Analyse der gemengten neutralen Bleisalze ausgeführt. Ich fand, dass 1,746 Grm. neutrale Bleisalze an Aether 0,809 Grm. ölsaures Bleioxyd abgaben; hieraus berechnet man 4,6 p.C. Tripalmitin und Tristearin auf 54 p.C. Triolein.

11) Oel von Brucea Sumatrana.

Von diesem Oel standen mir zwei verschiedene Sorten zu Gebote, von welchen die Eine, durch Ausziehen mit Aether bereitet, eine grüne, die Andere, durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff bereitet, eine gelbe Farbe hatte. Herr Dr. de Vry bereitete aus 20 Grm. der bei 100° C. getrockneten Früchte durch Ausziehen mit $\mathfrak{C}S_2$ 4,6 Grm., also 23 p.C. Oel.

Die geringe Menge Material, worüber ich zu verfügen hatte, erlaubte mir nicht, die Untersuchung mit völliger Sicherheit auszuführen. Dennoch glaube ich auch hier die Oelsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure als alleinige Bestandtheile des Oels nennen zu können.

Die Oelsäure, welche ich aus diesem Fette abschied, schien nur wenig verändert zu sein; denn durch Einleiten von salpetriger Säure bekam ich eine sehr ansehnliche Masse von Elaidinsäure, welche sich nach dem Pressen zwischen

Digitized by Google

Filtrirpapier und zweimaligen Umkrystallisiren aus Alkohol, als sehr rein erwies. Der Schmelzpunkt war 44° C.

1) 0,2203 Grm. der Substanz gaben 0,6182 Grm. CO_2 und 0,2436 Grm. H_2O.

2) 0,2139 Grm. derselben gaben 0,5990 Grm. CO_2 und 0,2347 Grm. H_2O.

	1.	2.	$C_{18}H_{34}O_2$
C =	76,5	76,4	76,6
H =	12,3	12,2	12,1

Um die festen Fettsäuren so weit wie möglich zu trennen, habe ich sie erst in einige wenige Portionen durch fractionirte Präcipitation mit essigsaurer Magnesia geschieden, und sodann dieselbe Trennungsmethode bei jeder der bekommenen Säuren von Neuem ausgeführt, so lange als die Menge des Materials es zuliess und bis die Analyse der letzten Trennungsproducte ein zuverlässiges Resultat versprach. So bekam ich denn folgende Säuren mit den dabei angegebenen Schmelzpunkten:

A	a	1	64°
		2	59°
		3	62°
		4	58°
	b		55,5°
	c		53°
	d		54°
	e		55°
	f		59°
B	a		54°
	b		55,2°
	c		56°
C	a		57°
	b		56°
	c		57°

Die Säure A, a 1 gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0,2161 Grm. der Substanz gaben 0,6000 Grm. CO_2 und 0,2508 Grm. H_2O.

2) 0,1994 Grm. derselben gaben 0,5538 Grm. CO_2 und 0,2315 Grm. H_2O.

Also

	1.	2.
C =	75,8	75,7
H =	12,9	12,9

Digitized by Google

Die Säure C c gab folgende Zahlen:

1) 0,2020 Grm. der Substanz gaben 0,5570 Grm. $\Theta\Theta_2$ und 0,2327 Grm. $H_2\Theta$.
2) 0,2183 Grm. derselben gaben 0,6025 Grm. $\Theta\Theta_2$ und 0,2495 Grm. $H_2\Theta$.

Also

	1.	2.
Θ =	75,2	75,3
H =	12,8	12,7

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass beide analysirte Säuren Gemenge waren, von Stearinsäure und Palmitinsäure jedoch in verschiedener Proportion, womit auch die Schmelzpunkte (64° und 57° C.) sehr gut im Einklang sind.

Zur Bestimmung der relativen Menge festen und flüssigen Fettes wurden 2,9636 Grm. der neutralen Bleisalze mit absolutem Aether ausgezogen und die ätherische Lösung verdampft. Der Rückstand von ölsaurem Bleioxyd betrug 1,973 Grm. Hieraus berechnet man einen Procentgehalt von 67 Triolein auf 33 Tristearin und Tripalmitin.

12) Oel von Calophyllum inophyllum.

Die Früchte von *Calophyllum inophyllum* (malayisch: *Njamploeng*) liefern durch Pressen ein grüngelbes Oel, das durch Schütteln mit Alkohol seine grüne Farbe verliert. Herr Dr. de Vry bekam aus 8 Grm. der geschälten und bei 100° getrockneten Samen, durch Ausziehen mit Benzol 4 Grm., also 50 p.C. Oel. Cuzent versichert in seinem Werke über O Tahiti 81 p.C. (!!) Oel aus den Samen bekommen zu haben. Herr Dr. de Vry hält diess für eben so unwahrscheinlich, wie die trocknenden Eigenschaften des Oels, worauf Cuzent die Aufmerksamkeit richtet.

Das Oel von *Calophyllum inophyllum*, das ich von Dr. de Vry empfangen hatte, besass eine ziemlich dunkelgrüne Farbe und einen unangenehmen Geruch, welcher sich beim Verseifen mit Kali noch stärker entwickelte und der am besten mit dem verglichen werden kann, welchen man in der Nähe eines Schweinestalles wahrnimmt.

Die geringe Menge des gesammten Fettes liess mir kaum

Digitized by Google

zu, die Oelsäure und die fetten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ mit Bestimmtheit nachzuweisen; dessen ungeachtet glaube ich aus den Resultaten meiner Untersuchung den Schluss ziehen zu dürfen, dass das Oel von *Calophyllum inophyllum* aus den Glyceriden der Oelsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure besteht.

Die flüssige Oelsäure wurde von mir wie bei der vorigen Untersuchung durch Ausziehen der gemengten Bleisalze mit Aether, Zersetzen des gelösten ölsauren Bleioxyds mit Salzsäure und Abdestilliren der ätherischen Lösung bereitet. Wiewohl diese letzte Operation in einem Kohlensäurestrome ausgeführt wurde, und überhaupt der Zutritt der Luft zu der ätherischen Lösung des Bleisalzes so viel wie möglich vermieden wurde, so schien die isolirte Oelsäure doch schon ziemlich verändert zu sein. Es gelang mir erst nach langwierigem Einleiten von salpetriger Säure, daraus eine feste Säure zu gewinnen; die Ausbeute dieser letzteren verringerte sich durch Umkrystallisiren so sehr, dass es mir nicht möglich war, sie ganz rein zu erhalten, ohne das ganze Material zu verwenden. Ich begnügte mich also damit, eine Analyse auszuführen von der geringen Portion Säure, welche nach der vierten Krystallisation übergeblieben war; diese war noch etwas gelblich gefärbt, in Folge des hartnäckigen Anhängens eines gelben Farbstoffs.

0,2110 Grm. der Substanz gaben 0,5862 Grm. CO_2 und 0,2286 Grm. H_2O.

	Ber.	$C_{18}H_{34}O_2$
C =	75,8	76,6
H =	12,0	12,1

Obgleich die Analyse einen Gehalt an Kohlenstoff aufweist, 0,8 p.C. geringer als den der Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, so glaube ich die von mir untersuchte Substanz doch für damit identisch halten zu können; als weiteren Beleg für diese Meinung mag noch erwähnt werden, dass sie gerade dasselbe krystallinische Gefüge zeigte, als die Oelsäure und einen Schmelzpunkt hatte von 43° C.

Die festen Fettsäuren in gleicher Weise wie bei der Untersuchung der vorigen Fette getrennt, lieferten folgende Säureportionen:

Digitized by Google

A	Schmelzpunkt	56,5°	a 65° b 63° c 55° d 58°
B	„	55°	
C	„	58°	
D	„	59°	a 58° b 59° c 61°

0,2168 Grm. von der Säure A a gaben 0,6033 Grm. $\overline{C}O_2$ und 0,2521 Grm. H_2O.

Also:

C = 75,9
H = 12,9

0,1800 Grm. von der Säure A b gaben 0,4994 Grm. $\overline{C}O_2$ und 0,2065 Grm. H_2O.

Also:

C = 75,7
H = 12,7

0,1125 Grm. von der Säure D c gaben 0,3072 Grm. $\overline{C}O_2$ und 0,1200 Grm. H_2O.

Also:

C = 74,5
H = 12,8

Diese Zahlen weisen, wie ich glaube, darauf hin, dass die festen Glyceride des untersuchten Oels wenigstens zum grössten Theil durch das Tristearin und Tripalmitin repräsentirt sind. Ob Myristinsäure oder Arachinsäure zugegen war, liess sich bei der geringen Menge von Material nicht entscheiden.

Eine Analyse der gemengten neutralen Bleisalze mittelst Aether lieferte folgendes Resultat:

1,915 Grm. der gemengten Bleisalze gaben an Aether 1,113 ölsaures Bleioxyd ab; hieraus berechnet man 58 p.C. Triolein auf 42 p.C. Tristearin und Tripalmitin. Die Quantität von 58 p.C. drückt in diesem besonderen Fall nur das Minimum von flüchtigem Fett aus, was in dem Oel von *Calophyllum inophyllum* ursprünglich enthalten war; nach einem Schreiben von Herrn de Vry war nämlich die Flasche, welch

Digitized by Google

das Fett enthielt, während der Reise geborsten und dadurch ein Theil des flüssigen Inhalts ausgeflossen, während das feste Fett, was sich darin befand, ganz zurückgeblieben war.

Delft, 8. März 1867.

LIII.

Untersuchung eines vorzüglichen aus Surinam stammenden Palm-Fettes.

Von

Dr. A. C. Oudemans jun.

In der holländischen Colonie Surinam giebt es eine Palmenart, welche steinharte Früchte trägt, bei den Holländern in der Colonie unter dem Namen *Bokkenoten* (Bocknüsse) bekannt und von den Franzosen in Cayenne mit grossem Recht „graine roche" genannt.

Eine Partie grösstentheils von ihrer Schale befreiten Früchte wurde mir im vergangenen Jahre von Herrn Dr. de Vry zur Untersuchung des in grosser Menge darin enthaltenen Fettes zugesandt. Dabei wurde mir noch mitgetheilt, dass die Früchte einer Art Caryocar (nach Linné) oder Souari (nach Aublet) zugehörten.

Die Früchte des oben erwähnten Palmbaumes haben ungefähr die Grösse eines Hühnereies, jedoch eine ganz andere Form; sie sind einem riesigen Pfirsichkerne ähnlich, haben jedoch wie die Bohnen eine seitliche Narbe. Durch heftiges Schlagen mit einem Hammer lassen sich die Schalen zerbrechen; diese sind etwa 1 Cm. dick, haben eine braune Farbe und bestehen aus einem sehr festen, harten und zähen, jedoch nicht homogenen Gewebe. Die in der Schale eingeschlossene Nuss besteht aus einer dunkelbraunen dünnen Hülle und aus einem blendend weissen sanften Kerne.

Von einer schönen Frucht, welche noch ganz unverletzt war, wog die Schale 57,6 Grm. und die Nuss oder der Kern 13,1 Grm. Hieraus lässt sich abmessen, wie sehr das Gewicht der Schale, das des verwendbaren Inneren überwiegt.

Digitized by Google

Es gelang mir nicht durch kaltes Pressen Oel aus den Früchten zu ziehen; als jedoch die festgestampften Kerne auf etwa 60° C. erhitzt wurden, konnte ich durch zweimaliges Pressen daraus leicht 47 p.C. Fett bekommen. Eine Bestimmung des Fettes durch Ausziehen mit Aether gab, wie zu erwarten war, eine viel höhere Zahl. 8,036 Grm. in dieser Weise behandelt, gaben 4,888 Grm. oder 60,8 p.C. Fett.

Das durch Pressen bereitete Fett ist im geschmolzenen Zustande wasserhell und sehr rein und angenehm von Geschmack; es steht, meines Erachtens, den feinsten Sorten von Olivenöl nicht nach. Es schmilzt bei + 25° C.

Die chemische Untersuchung des Fettes führte mich zu dem Resultat, dass es aus ungefähr gleichen Theilen Triolein und Tripalmitin besteht.

Die gemengten Bleisalze, aus der fertigen Seife durch Fällung mit Bleiacetat bereitet, wurden mit Aether ausgezogen; die ätherische Lösung mit Salzsäure in Ueberschuss versetzt und sodann die vom Chlorblei abfiltrirte Flüssigkeit im Kohlensäurestrom abdestillirt.

Die in der Retorte zurückgebliebene Substanz wurde mit salpetriger Säure behandelt, wodurch sich sehr bald eine grosse Menge einer krystallinischen Verbindung bildete. Durch Pressen zwischen Filtrirpapier und zweimaliges Umkrystallisiren wurde eine weisse Säure erhalten, die bei 44° C. schmolz und, wie folgende Analysen beweisen, die Zusammensetzung der Elaidinsäure hatte.

1) 0,2062 Grm. der Substanz gaben 0,5784 Grm. $\text{C}\Theta_2$ und 0,2327 Grm. $H_2\Theta$.

2) 0,2842 Grm. derselben gaben 0,7982 Grm. $\text{C}\Theta_2$ und 0,3146 Grm. H_2O.

	1.	2.	$\text{C}_{18}H_{34}\Theta_2$
C =	76,5	76,6	76,6
H =	12,1	12,3	12,1

Die festen Fettsäuren wurden nach der Methode von Heintz getrennt in folgende Säureportionen:

A	61°
B	61,5°
C	59°

Digitized by Google

D	61°
E	61°
F	61,5°
G	60°
H	59°
I	60°

Die erste Portion A. von neuem in einige kleinere Portionen gespaltet, lieferte stets Producte von gleichem Schmelzpunkt (etwa 62° C.) wie auch die letzte Portion I.

Einige Analysen der ersten Portion A. 1 und der letzten Portion I 4 möchten als Belege angeführt werden für die ausschliessliche Anwesenheit der Palmitinsäure.

1) 0,2211 Grm. der Säure A 1 gaben 0,6070 Grm. $C\Theta_2$ und 0,2487 Grm. $H_2\Theta$.
2) 0,2051 Grm. der Säure A 1 gaben 0,5624 Grm. $C\Theta_2$ und 0,2340 Grm. $H_2\Theta$.
3) 0,2009 Grm. der Säure I 4 gaben 0,5509 Grm. $C\Theta_2$ und 0,2300 Grm. $H_2\Theta$.
4) 0,2030 Grm. der Säure I 4 gaben 0,5569 Grm. $C\Theta_2$ und 0,2344 Grm. $H_2\Theta$.

	A 1		I 4		
	1.	2.	3.	4.	$C_{16}H_{32}O_2$
C =	74,9	74,8	74,8	74,8	75,0
H =	12,5	12,7	12,7	12,8	12,5

Zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen Oleïn und Palmitin wurden 3,474 Grm. der neutralen Bleisalze mit absolutem Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterliess 1,776 Grm. ölsaures Bleioxyd. Hieraus berechnet man 50,2 p.C. Trioleïn auf 49,8 Tripalmitin.

Delft, 8. März 1867.

LIV.

Ueber das Atropin.

Die Angaben Kraut's über die Spaltung des Atropins in Tropin und Atropasäure (dies. Journ. **96**, 429) rectificirt W. Lossen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **138**, 230) dahin, dass

Digitized by Google

die Zersetzung des Atropins durch rauchende Salzsäure neben Tropin nicht blos eine einzige, sondern drei Säuren liefert, die sich nur durch die Differenz von H_2O von einander unterscheiden.

Der Vf. nennt die eine derselbeb *Tropasäure* $C_9H_{10}O_3$; die zweite $C_9H_8O_2$ *Atropasäure*, sie ist die von Kraut so bezeichnete; die dritte *Isatropasäure*, als isomer mit der Atropasäure. Die beiden letzteren sind aus der ersteren durch Wasserentziehung darstellbar. Es muss demnach bei der Formulirung der Zersetzung des Atropins noch Wasser in Rechnung gezogen werden, was Kraut nicht gethan hat und die Gleichung lautet nun:

$$\underbrace{C_{17}H_{23}NO_6}_{\text{Atropin}} + H_2O = \underbrace{C_9H_{10}O_3}_{\text{Tropasäure}} + \underbrace{C_8H_{15}NO_4}_{\text{Tropin}}.$$

Die Isolirung der drei Säuren geschah folgendermaassen:

Das Product von der Behandlung des Atropins mit Salzsäure wurde mit Wasser verdünnt, wobei die Säuren bis auf eine kleine Menge Tropasäure niederfallen, die man der Lösung des salzsauren Tropins entzieht. Die Säuren wurden in kohlensaurem Natron gelöst und mit Salzsäure übersättigt, dabei fiel die unlösliche Isatropasäure nieder. Aus der Lösung zog man die beiden anderen durch Aether aus und nach dem Verdunsten des Aethers entfernte man die Atropasäure mit Spuren der Tropasäure durch Benzin. Jede reinigt man für sich durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Die Isatropasäure enthält noch eine fremde halbflüssige Säure beigemischt, die man ihr durch absoluten Aether entziehen muss, und dann reinigt man sie durch Lösen in Weingeist und Zusatz von Wasser bis zur Trübung, worauf sie krystallisirt.

Die *Tropasäure* scheidet sich aus heissem Wasser in feinen Prismen aus, halbkugelige Massen bildend, löst sich in 49 Th. Wasser von 14,5°, schmilzt bei 117—118° und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Bei 110° getrocknet $C_9H_{10}O_3$.

Das *Kalksalz*, $C_9H_9CaO_3 + 2H_2O$, ist dasjenige, welches Kraut als atropasaures mit der Formel $C_9H_7CaO_2 + 2^1/_2H_2O$ beschrieben hat. Von diesem Wassergehalt gehören aber H_2O noch zur Constitution der Säure. Der Vf. fand, dass da

Digitized by Google

Salz bei 120° 15,8 p.C. Wasser verliert, was nahezu $2H_2O$ entspricht. Das so getrocknete Salz verlor erst wieder bei 180° an Gewicht, aber indem es sich zersetzte, und hatte die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}CaO_6$ (Ca = 40) oder wie oben Ca = 20 gesetzt ist = $C_9H_9CaO_3$. Um die Identität dieses Salzes mit dem Kraut's festzustellen, hat der Vf. zwei Krystallwinkel gemessen, der eine davon 77—80° stimmte gut, der andere 101—102° war 5° kleiner als Kraut's Messung ergab.

Das Barytsalz krystallisirte gut. Das durch Wechselzersetzung bereitete Silbersalz, $C_9H_9AgO_3$, verlor bei 100° nichts und zersetzte sich bei 120°.

Die *Atropasäure*, welche nur in geringer Menge bei der Zersetzung des Atropins durch Salzsäure auftritt, bildet sich, wenn man Tropasäure mit Barythydrat bis 130° in wässeriger Lösung erhitzt. Die freie Säure hat die von Kraut beschriebene Eigenschaft und Zusammensetzung *).

Das Kalksalz scheidet bei freiwilligem Verdunsten kleine Nadeln ab, die lufttrocken aus $C_{18}H_{14}CaO_4 + 2H_2O$ (Ca = 40) bestanden und bei 110° ihr Wasser verloren.

Die *Isatropasäure* unterscheidet sich von der isomeren Atropasäure durch fast gänzliche Unlöslichkeit in kaltem Wasser (die Atropasäure bedarf nach dem Vf. 790 Th., nach Kraut 692 Th. Wasser von 19°) und durch ihren hohen Schmelzpunkt (ca. 200°). Sie löst sich in Weingeist weniger leicht als Atropasäure, in absolutem Aether sehr schwierig und auch in kochendem Wasser nur höchst wenig. Aus weingeistiger Lösung durch Wasser gefällt, bildet sie mikroskopische Täfelchen. Zusammensetzung $C_9H_8O_2$.

Der Vf. bereitete sie sowohl aus Atropin, wie auch aus Tropasäure durch Kochen mittels Salzsäure.

Die Tropasäure ist isomer mit Phloretinsäure, mit Homoanissäure (dies. Journ. 83, 232), mit Melilotsäure (dies. Journ.

*) Es ist nicht recht erklärlich, wie der Vf. die von Kraut angeführten Eigenschaften und Zusammensetzungen der Säure bestätigt finden konnte und das Kalksalz derselben als das einer anderen Säure ansehen musste. D. Red.

Digitized by Google

90, 171) und mit der von Barth und Hlasiwetz aus Guajakharz erhaltenen Substanz.

Die Isatropasäure und Atropasäure sind mit Zimmtsäure isomer.

Das Atropin liefert mit Jodäthyl ein äthylirtes Product, dessen Jodid krystallinisch sich ausscheidet, $C_{19}H_{28}NO_3J$. Mit Chlorsilber digerirt, geht es in das salzsaure Salz über, welches mit Platinchlorid eine schwer lösliche Verbindung in orangefarbenen Blättchen liefert, $2(C_{19}H_{27}NO_3 . HCl) + PtCl_4$. Die freie Base bildet einen Syrup, der nochmals mit Jodäthyl behandelt, ein Platinsalz von der Zusammensetzung des Kraut'schen Aethyltropinplatinchlorids giebt.

LV.

Ueber Rhöadin.

Mit diesem Namen bezeichnet O. Hesse eine Base, welche er aus *Papaver Rhoeas* dargestellt hat und auch durch ihre eigenthümliche Reaction im Opium und den reifen Samenkapseln von *Papav. somnif.* nachzuweisen, aber nicht zu gewinnen vermochte (Ann. d. Chem. u. Pharm. 140, 145).

Die Methode der Darstellung ist diese: das mit warmem Wasser bereitete Extract der Pflanze, in gelinder Temperatur concentrirt, wird mit Sodalösung übersättigt und mit Aether wiederholt geschüttelt. Aus dem Aether überträgt man das Alkaloid an wässerige Natronbitartratlösung und aus dieser wird es durch Ammoniak gefällt. Der voluminöse, bald krystallinisch werdende Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und dann mit Alkohol ausgekocht, wobei anscheinend Thebaïn entfernt wird.

Zur Reinigung löst man den Rückstand in Essigsäure, behandelt mit Thierkohle und giesst das Filtrat in heissen ammoniakalischen Weingeist, wobei sich Krystalle des Rhöadins ausscheiden.

Das Rhöadin bildet kleine farblose Prismen, fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Benzin, Chloroform, Ammoniak, Soda und Kalkwasser; löslich in 1280 Th. Aethers bei 18° C.

Digitized by Google

Geschmacklos und nicht giftig, schmilzt es bei 232° C. und sublimirt theilweis unverändert, namentlich im Kohlensäurestrom, zu langen Prismen. Es besteht aus $C_{42}H_{21}NO_{12}$. Säuren lösen es wohl, aber die Verbindungen sind unbeständig und nicht neutral, namentlich zersetzen die stärkeren Säuren sofort einen Theil des Alkaloids unter purpurrother Färbung, die äusserst intensiv ist, so dass 200,000 Th. Wasser durch 1 Th. des zersetzten Alkaloids noch stark rosa und 800,000 Th. Wasser noch deutlich roth werden. Und doch werden von 1 Th. der Base durch Säuren nur etwa 0,04 Th. zersetzt.

Alkalien vernichten die rothe Farbe, Säuren stellen sie wieder her. Am schwächsten wirkt Essigsäure zersetzend. Concentrirte Schwefelsäure löst Rhöadin mit olivengrüner, Salpetersäure mit gelber Farbe, beide unter Zersetzung.

Niederschläge erhält man in der farblosen Lösung des Rhöadins in verdünnter Salzsäure mittels Gerbsäure (weiss), mit Quecksilberchlorid (weiss und leicht löslich), mit Kaliumquecksilberjodid (gelb, unlöslich), mit Goldchlorid (gelb, schwer löslich), mit Platinchlorid (gelb, ziemlich leicht löslich).

Rhöagenin, eine mit dem Rhöadin isomere Base, entsteht bei der oben erwähnten Rothfärbung der Lösung durch Mineralsäuren. Aus der purpurrothen Lösung, die durch Thierkohle entfärbt wird, fällt Ammoniak die neue Base, welche man durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist in kleinen farblosen Prismen gewinnt. Sie lösen sich nur spärlich in Wasser, Alkohol, Aether und Ammoniak, aber leicht in Säuren ohne Farbe und neutralisiren die gewöhnlichen Säuren vollständig. Die Krystalle schmelzen bei 223° C. zu farblosem Liquidum, das sich bald bräunt, stark erhitzt verbrennen sie mit leuchtender Flamme.

Das Sulfat giebt bei freiwilligem Verdunsten einen firnissartigen Rückstand, leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol löslich und neutral reagirend.

Das chromsaure Salz bildet einen in Wasser schwer löslichen gelben Niederschlag.

Das Quecksilberchlorid-Doppelsalz ist ein weisser amorpher, leicht in Säuren und Wasser löslicher Niederschlag.

Das Quecksilberjodid-Doppelsalz ist blassgelb, das Chlor-

Digitized by Google

goldsalz gelb und amorph, das Platinchloridsalz ebenfalls, $C_{42}H_{21}NO_{12}.HCl + PtCl_2$.

Im Opium wies der Vf. das Rhöadin nach, indem er den wässerigen Auszug mit Soda fällte, das Filtrat mit Aether schüttelte und den Aether mit verdünnter Schwefelsäure erwärmte. Auch im Niederschlag durch Soda ist davon enthalten und im Porphyroxin ebenfalls. Das, was die charakteristische Reaction des Porphyroxins ausmacht, ist identisch mit Rhöadin und da der Vf. sagt, er habe in Merck's käuflichem Porphyroxin weniger als 1 p.C. Rhöadin beobachtet, so muss Merck's Product wesentlich verunreinigt sein.

Das rothfärbende Alkaloid steht vielleicht in naher Beziehung zu dem Cholerythrin (Sanguinarin), dann würde das Auftreten der Milchsäure im Opiumextract seine Erklärung finden, $C_{42}H_{21}NO_{12} + 2\dot{H} = C_6H_6O_6 + C_{36}H_{17}NO_8$.

Vom Papaverin unterscheidet es sich durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Kohlensäure.

LVI.

Ueber die gechlorten Toluole.

Ueber diese jüngst von Fittig, Beilstein und Kekulé behandelten Verbindungen sind weiterhin zwei neue Abhandlungen erschienen, die eine von Limpricht (Ann. d. Chem. u. Pharm. 139, 303), die andere von Beilstein und Geitner (ibid. p. 331).

Wir theilen zuerst die Angaben Limpricht's mit:

Die Formel $\dot{C}_7H_7Cl$ kommt bekanntlich zwei isomeren Verbindungen zu, welche gleichzeitig in dem Antheil vom Siedepunkt 150—190° anwesend sind, nämlich dem Chlortoluol, $\dot{C}_6H_4Cl(\dot{C}H_3)$ und dem Chlorbenzyl, $\dot{C}_6H_5(\dot{C}H_2Cl)$. Diese sind durch fractionirte Destillation nicht von einander zu trennen, wohl aber ist, wenn man das Chlorbenzyl opfern will, das Chlortoluol leicht rein zu erhalten.

Zu diesem Zweck erhitzt man das Gemisch, entweder mit Wasser auf 200° oder mit weingeistigem Ammoniak au

Digitized by Google

100° oder mit Aethernatron auf 150°, wodurch alles Chlorbenzyl zersetzt wird, und fällt durch Wasser das Chlortoluol wieder heraus, welches man dann durch Fractionirung auf constanten Siedepunkt bringen mag.

Reines Chlortoluol siedet bei 164° (corrig.) und hat bei + 14° das spec. Gew. = 1,080. Es wird durch Natrium oder Natronkalk in Toluol und ölige Producte zerlegt. Dabei bildet sich weder Benzyl noch Toluylen.

Chlorbenzyl siedet bei 183° und besitzt bei + 14° das spec. Gew. = 1,107. Bemerkenswerth ist sein Verhalten gegen Wasser. Erhitzt man es damit bis etwa 200°, so zerfällt es grösstentheils in Benzyl und Anthracen, $4C_7H_7Cl + 2H_2O = 4HCl + 2H_2O + C_{14}H_{14} + C_{14}H_{10}$, zu einem kleinen Theil in Benzyläther: $2C_7H_7Cl + H_2O = C_{14}H_{14}O + 2HCl$.

Das *Anthracen*, mehrmals sublimirt und aus heissem Weingeist und Benzol umkrystallisirt, besass die Eigenschaften, wie sie Anderson angiebt, nur war der Schmelzpunkt etwas niedriger 204—210°. Es löst sich schwer in heissem absoluten Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. Die Verbindung desselben mit Pikrinsäure, $C_{14}H_{10} \cdot (C_6H_3(NO_2)_3O)_2$, wurde in scharlachrothen Krusten gewonnen. Trotz der Differenz von 1 At. Pikrinsäure, welche Fritzsche's und Anderson's Verbindung weniger enthält, betrachtet der Vf. doch den Kohlenwasserstoff darin als identisch.

Oxanthracen, $C_{14}H_8O_2$, gewann der Vf. mit gleichen Eigenschaften wie Anderson: lange gelbliche Nadeln, die bei 240° noch nicht schmelzen, aber zu sublimiren beginnen, unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht in Salpetersäure, schwer in Weingeist löslich. Aus der salpetersauren Mutterlauge von der Darstellung des Oxanthracens setzten sich feine gelbe Nadeln (wahrscheinlich Nitranthracen) von 255° Schmelzpunkt ab.

Benzyl (?), $C_{14}H_{14}$, ist eine farblose Flüssigkeit, bei 282° siedend und von 1,002 spec. Gew. bei 14°, auch in sehr niedriger Temperatur nicht fest. Ausser dem auf die oben angegebene Art dargestellten Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ kennen wir noch das Dibenzyl Rossi's, Stelling und Fittig's und Michaelson und Lippmann's, welches bei 51—52° schmilzt

Digitized by Google

und bei 284° destillirt und das von Märker durch Zinknatrium aus Chlortoluol mit Chlorbenzyl dargestellte harzige Product, welches nicht unzersetzt flüchtig ist.

Benzyläther etwas über 310° siedend, farblos und ölig, hatte die Zusammensetzung von Cannizzaro's mittels Borsäure aus dem Benzylalkohol dargestellten Products.

Durch Wasserstoffverlust geht das Toluol successiv über in Benzyl, $C_{14}H_{14}$, Toluylen, $C_{14}H_{12}$, identisch mit Laurent's Stilben, und Anthracen, $C_{14}H_{10}$, dessen Sulfür Märker (dies. Journ. 98, 108) unter dem Namen Tolallylsulfür beschrieben hat.

Die Formel $C_7H_6Cl_2$ tragen drei Verbindungen: das Bichlortoluol, $C_6H_3Cl_2(CH_3)$, das Chlorbenzylchlorid, $C_6H_4Cl(CH_2Cl)$ und das Chlorbenzol, $C_6H_5(CHCl_2)$. Nur letztere ist aus Bittermandelöl rein darzustellen, die beiden andern, welche auch mit dieser gleichzeitig in dem gechlorten Toluol vorkommen, waren durch Fractionirung nicht völlig rein zu erhalten.

Das mehrmals destillirte Chlorbenzol hatte den Siedepunkt 207° (Cahours und Wicke 206°, Engelhardt 198°, Beilstein 200—201,5°) und das spec. Gew. 1,2557 bei 14°. Durch Natrium wird es im Sieden langsam zersetzt in Toluylen und Chlornatrium: $C_7H_6Cl_2 + 2Na = C_7H_6 + 2NaCl$. Das Brombenzol giebt auf gleiche Weise behandelt, nach Michaelson und Lippmann Toluol und Benzyl.

Mit Natronkalk erhitzt bildet sich Benzol und eine Spur eines höher siedenden Products, welches Krystalle absetzt.

Mit weingeistigem Natriumsulfhydrat liefert das Chlorbenzol eine schön krystallinische Verbindung, C_7H_6S.

Mit Wasser bis 160° erhitzt, giebt es Bittermandelöl und dieses Verhalten zeigten auch die aus dem gechlorten Toluol bei 200—210° übergehenden Antheile. Es wurde die Verbindung $(C_7H_5NaSO_3)_2,3H_2O$ dargestellt und analysirt.

Mit Weingeist auf 140° erhitzt, zerlegt sich das Bichlortoluol in Chloräthyl und Bittermandelöl, also ebenso wie das aus Bittermandelöl dargestellte Chlorbenzol. Ganz gleich wie dieses verhielt es sich auch zu wässerigem Ammoniak bei 140°, es gab Bittermandelöl und Salmiak.

Mit essigsaurem Silber gab das Chlorbenzol den schön

Digitized by Google

krystallisirten essigsauren Benzyläther. Ebenso das Bichlortoluol. Die Krystalle schmolzen bei 48°, aus dem Chlorbenzol bereitet, bei 39—45° (Wicke 36°).

Die Formel $C_7H_5Cl_3$ beanspruchen 4 Verbindungen:

Trichlortoluol, $C_6H_2Cl_3(CH_3)$,

Bichlorbenzylchlorid, $C_6H_3Cl_2(CH_2Cl)$,

gechlortes Chlorbenzol, $C_6H_4Cl(CHCl_2)$ und

Benzoësäuretrichlorid, $C_6H_5(CCl_3)$.

Von diesen befinden sich die 1. und 4. sicher, vielleicht auch die beiden andern, unter den Chlorsubstituten des Toluols. Die bei 230° im Retortenrückstand bleibende Flüssigkeit zersetzt sich beim Destilliren mit steigendem Siedepunkt immer mehr, man kann aber bei vermindertem Luftdruck einige Verbindungen gewinnen. Destillirt man bei gewöhnlichem Luftdruck fort, so werden einige der Chlorsubstitute zerstört, andere dagegen nicht und diese erhält man, wenn das Product nach und nach mit alkoholischer Natronlösung vermischt wird. Zusatz von Wasser fällt dann ein Oel, aus welchem durch fractionirte Destillation $C_7H_5Cl_3$ und $C_7H_4Cl_4$ in Krystallen gewonnen werden können.

Benzoësäuretrichlorid enthielten die Antheile des gechlorten Toluols, welche zwischen 220 und 225° destillirten; denn sie gaben mit Wasser bis 190° erhitzt Benzoësäure nebst etwas Bittermandelöl und Chlorbenzoësäure, mit Alkohol bei 130° Chloräthyl, Benzoësäure und deren Aether nebst Chlorbenzoësäureäther, mit Ammoniakflüssigkeit bei 130° Salmiak, Benzoësäure, Benzamid und Benzonitril und mit Anilin die gut charakterisirte Base $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_7H_5\\ H\end{matrix}\right\}N_2$, deren salzsaure Verbindung bei 142° schmolz und die aus $C_{19}H_{16}N_2.HCl$ theoretisch erforderliche Menge Chlor lieferte.

Der Vf. hat nochmals das Benzoësäuretrichlorid aus Chlorbenzoyl sehr rein dargestellt und den Siedepunkt bei 224° und das spec. Gew. = 1,380 bei 14° gefunden. Es gab über erhitzten Natronkalk geleitet fast reines Benzol.

Trichlortoluol, $C_7H_5Cl_3$, gaben die bei 230—240° siedenden Antheile des gechlorten Toluols in niedriger Temperatur.

Digitized by Google

Die Krystalle aus Aether umkrystallisirt, waren lange glasglänzende Prismen von 75—76° Schmelzpunkt und 237° Siedepunkt, die sich mit Wasser bei 200° nicht verändern.

Die Verbindung $C_7H_4Cl_4$, welche der Vf. schon früher aus Chlorbenzoylchlorür und Phosphorchlorid erhielt, hat 225° Siedepunkt und 1,495 spec. Gew. bei 14° und muss die Formel $C_6H_4Cl(CCl_3)$ d. h. gechlortes Benzoësäuretrichlorid bekommen.

Das aus den Chlorsubstituten des Toluols darstellbare *Tetrachlortoluol*, $C_6HCl_4(CH_3)$, krystallisirt aus Aether in feinen Nadeln, die bei 96° schmelzen und bei 276,5° destilliren. Sie werden durch Wasser bei 220° nicht angegriffen.

Beilstein und Geitner beobachteten, dass Chlor auf Toluol ganz verschieden wirkt, je nachdem es kalt gehalten oder erhitzt wird. Im letzteren Fall entsteht stets nur Chlorbenzyl, im ersteren Chlortoluol; gestattet man aber, dass das Toluol während der Einleitung des Chlors sich erhitzt, so entstehen Gemische von Chlortoluol und Chlorbenzyl. Um diess zu vermeiden und reines Chlortoluol zu erhalten, giebt es ein sehr einfaches Mittel ohne abzukühlen, man setzt zuerst Jod zum Toluol und leitet dann Chlor ein. So entsteht selbst beim Kochen nichts anderes als Chlortoluol.

Wenn die Flüssigkeit über 140° siedet, sammelt man das zwischen 157 und 158° Uebergehende, stellt es in die Sonne, bis das Jod abgeschieden ist, wäscht mit Kali, entwässert und rectificirt.

Das Chlortoluol, $C_6H_4Cl(CH_3)$, geht durch rauchende Salpetersäure in Nitrochlortoluol, eine destillirbare Flüssigkeit, durch Chromsäure in Chlordracylsäure, $C_6H_4Cl(CO.HO)$, über, eine sehr charakteristische Reaction.

Die *Chlordracylsäure*, wiederholt aus Ammoniaklösung durch Salzsäure gefällt, schmilzt bei 236° und hat alle Eigenschaften der aus Azo-Amiddracylsäure erhaltenen; ebenso das Kalksalz.

Das Chlorbenzyl, $C_6H_5(CH_2Cl)$, geht, was ebenfalls sehr bezeichnend ist, durch Chromsäure in Benzoësäure über. Durch rauchende Salpetersäure verwandelt es sich in

Digitized by Google

Nitrobenzylchlorid, $C_6H_4(NO_2)(CH_2Cl)$, ein bald erstarrendes Oel. Die Krystalle schmelzen bei 71°. — Durch Chromsäure wird das Nitrobenzylchlorid in Nitrodracylsäure umgewandelt.

Die Reactionen sind klar, seit man weiss, dass Toluol = Methylbenzol ist. In der Kälte ersetzt nämlich das Chlor ein Atom Wasserstoff des Phenyls, in der Wärme dagegen 1 At. H des Methyls, wie die obigen Formeln ausdrücken. Brom scheint im Toluol nur den Wasserstoff des Phenyls zu vertreten.

Bichlortoluol, $C_6H_3Cl_2(CH_3)$, bildet sich leicht, wenn Chlor bei Gegenwart von Jod auf Toluol wirkt. Es siedet bei 196° und verwandelt sich durch Chromsäure in Bichlordracylsäure, $C_6H_3Cl_2(CO.HO)$.

LVII.

Ueber Sulfobenzol und Disulfobenzol.

Die von Cahours (dies. Journ. **45**, 133) zuerst beschriebene Verbindung C_7H_6S, welche später Engelhardt bestätigte, während Ruff sie nicht erhalten konnte, hat M. Fleischer (Ann. d. Chem. u. Pharm. **140**, 234) von Neuem zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht. Seine Resultate stimmen bis auf einige Abweichungen mit denen Cahours' überein.

Das durch Erhitzen von Chlorobenzol mit weingeistigem Kaliumsulfhydrat bereitete Sulfobenzol stellte weisse glänzende Blätter von 68—70° Schmelzpunkt dar, leicht löslich in Benzol und Aether, woraus sie in 4seitigen Prismen anschiessen. Es vereinigt sich nicht mit Quecksilberoxyd.

Durch Kochen mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. verwandelt sich das Sulfobenzol zuerst in ein gelbes Oel, dann in Schwefelsäure, Benzoësäure und eine Säure C_7H_6SO, die sich nur schwer von der Benzoësäure trennen lässt. Sie setzt sich aus heisser wässeriger Lösung als gelbliches krystallinisches Pulver ab, welches leicht in Aether, Weingeist und Benzol sich löst und aus letzteren beiden in weissen seideglän-

Digitized by Google

zenden büschelförmigen Nadeln sich ausscheidet. Stark erhitzt schwärzt sich die Säure ohne zu schmelzen und bei 110° giebt sie ihr Krystallwasser (6 p.C.) ab. Sie besteht wasserhaltig aus $2C_7H_6SO + H_2O$.

Das *Barytsalz*, $C_{14}H_{10}BaS_2O_2 + 4H_2O$, aus wässeriger Lösung durch Weingeist gefällt, ist ein weisses krystallinisches Pulver; leicht in Wasser löslich und daraus in harten warzenförmigen Krusten anschiessend. Das Wasser entweicht im Exsiccator und bei 110°.

Diese mit Cloëz' Thiobenzoësäure isomere Säure weicht von letzterer wesentlich ab.

Bei trockner Destillation zerfällt das Sulfobenzol in Toluylen, welches aus heissem Alkohol in schönen Prismen krystallisirt, bei 118—120° schmilzt und mit Brom die bekannte Verbindung $C_{14}H_{12}Br_2$ liefert, ferner in ein Gemenge von Tolallylsulfür, Thionessal und Schwefel, welche im Retortenhalse erstarren. Das Tolallylsulfür war ein weisses krystallinisches bei 145° schmelzendes Pulver, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Alkohol löslich. Das Thionessal in Löslichkeitsverhältnissen dem vorigen ganz ähnlich, krystallisirt in langen büschelförmigen Nadeln von 178° Schmelzpunkt.

Der Vf. erhielt auch neben dem Sulfobenzol eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_7H_6S_2$, also Disulfobenzol, wahrscheinlich weil sein Kaliumsulfhydrat mit Zweifach-Schwefelkalium verunreinigt war. Die vom Weingeist befreite Lösung nämlich, aus welcher durch Wasser das Sulfobenzol gefällt war, färbte sich bei Zusatz von Salzsäure roth und gab allmählich unter Entfärbung ein rothes Oel, unangenehm riechend, leicht in Benzol, Alkohol und Aether löslich und unkrystallisirbar. Es gab mit Quecksilberoxyd und Weingeist gekocht eine Verbindung in gelben Nadeln, $C_{14}H_{10}HgS_4$ (Hg = 200).

Das durch Einleiten von Chlor in Toluol bereitete Product, welches zwischen 202—206° kochte, lieferte mit Kaliumsulfhydrat genau dieselben Resultate wie das Chlorobenzol. Die von Beilstein beobachteten Krystalle, C_7H_7ClS, konnte der Vf. nicht nachweisen.

Digitized by Google

LVIII.

Notizen.

1) Oxydationsproducte des Cuminols und Cymols.

Die noch widerspruchsvollen Angaben über diesen Gegenstand haben **Erlenmeyer** und **Buliginsky** aufzuklären unternommen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **140**, 137). Soweit die Versuche reichen, hat sich bei ihnen folgendes herausgestellt.

Wird das Cuminol (1 Th.) mit Kalibichromat (4,7 Th.), Schwefelsäurehydrat (6,2 Th.) in Wasser (9,3 Th.) längere Zeit in Apparaten mit aufsteigendem Kühlrohr gekocht, so erhält man oben aufschwimmend ein mehliges Pulver und in der Flüssigkeit halbgeschmolzene grüne Klümpchen. Beide zusammen durch Filtration getrennt, in Ammoniak gelöst, gekocht und filtrirt, und mit Salzsäure wieder ausgefällt, lieferten einen weissen Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach Auskochen mit Alkohol 59,26 p.C. C und 4,20 p.C. H war, nach wiederholtem Auskochen mit Weingeist 58,49 C und 4,21 H. Das erste Barytsalz enthielt 44,11, das zweite 44,22 p.C. Ba. Der alkoholische erste Auszug des weissen Niederschlages gab beim Verdampfen einen Rückstand, aus welchem beim Destilliren mit Wasser Cuminsäure sich entfernte und Insolinsäure zurückblieb. Obige Zahlen der Analysen stehen zwischen der Teraphtalsäure $\overline{C}_8H_6\overline{O}_4$ und Insolinsäure $\overline{C}_9H_8\overline{O}_4$. Das Genauere muss noch festgesetzt werden. Essigsäure war nicht entstanden bei dieser Oxydation.

Behandelt man Cuminol mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., so geht die Oxydation ruhig von statten und es bildet sich eine reichliche Menge der in Alkohol schwer löslichen Säure, daneben aber auch stets Cuminsäure und Nitrocuminsäure, niemals Oxalsäure.

Das Barytsalz der in Alkohol schwer löslichen Säure enthielt 45,13 p.C. Baryum.

Wird (1 Th.) Cymol mit (4 Th.) Kalibichromat, (5,2 Th.) $\dot{H}\ddot{S}$ und (10 Th.) Wasser wie oben angegeben behandelt, so erhält man ein mehliges Pulver, welches nach entsprechender

Digitized by Google

Behandlung mit Weingeist (s. oben) 58,04 C und 4,02 H enthält, ein Barytsalz mit 45,31 p.C. Ba liefert, also *Terepthalsäure* ist. Der alkoholische Auszug enthält sehr wenig Cuminsäure (von beigemengtem Cuminol herrührend) und Terepthalsäure. Bei dieser Oxydation entstand viel Essigsäure.

Die Oxydationsproducte des Cymols durch Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. sind, wie schon Noad angab, Toluylsäure und deren Nitrosubstitut, daneben Oxalsäure. Terephthalsäure war nicht nachweisbar.

Wenn aus dem römischen Kümmelöl der Säure $C_9H_8O_4$ darstellbar ist, so wird sie ihre Entstehung sichtlich nur dem Cuminol, nicht dem Cymol verdanken, und dazu wird man wahrscheinlich mit Hülfe der Chromsäure gelangen.

---

2) Ein Isomeres des Phenyltolylamins.

Durch Einwirkung des Chlortoluols, C_7H_7Cl, auf Anilin erhielt M. Fleischer (Ann. d. Chem. u. Pharm. **138**, 225) eine Base, welche mit Hofmann's Phenyltolylamin (dies Journ. **93**, 217) isomer ist und sich durch Schmelzpunkt und Verhalten gegen Salpetersäure davon unterscheidet.

Die neue Base $C_{13}H_{13}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, die nicht in Wasser, leicht in Aether und Weingeist sich lösen, bei 32° schmelzen, jenseits 310° sieden und mit Säuren Salze bilden, welche mit Wasser sich leicht zersetzen. In Salpetersäure löst sie sich mit gelber, in rauchender mit rother Farbe, mit Quecksilberchlorid verschmolzen, liefert sie eine grüne Masse, die sich in Alkohol mit blauer Farbe löst, längere Zeit geschmolzen eine dunkle Masse, die an Alkohol einen carmoisinrothen Farbstoff abgiebt.

Die *salzsaure* Verbindung $C_{13}H_{13}N.HCl$ krystallisirt gut aus Alkohol in weissen Krystallen, die bald grün werden und über 100° in ein Sublimat und blaue Tröpfchen zerfallen. Mit Platinchlorid keine Verbindung. In Wasser leicht, in Aether schwer löslich.

Das *Oxalat*, $(C_{13}H_{13}N)_2C_2H_2O_4$, krystallisirt aus Wasser

Digitized by Google

und Alkohol in weissen Blättchen, die bei 155° schmelzen und beständig sind. Leicht in Wasser und Alkohol, schwierig in Aether löslich.

Die *Chlorcadmiumverbindung*, $C_{13}H_{13}N,CdCl_2$. Weisse seideglänzende büschelförmige Nadeln, aus Alkohol gewonnen, die sich mit Wasser unter Abscheidung der freien Base zerlegen.

Die *Benzylverbindung*, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_7H_7\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}N$, durch Erwärmen der Base mit Chlorbenzoyl bereitet, krystallisirt aus Alkohol in monoklinischen Prismen, die bei 104° schmelzen und in Aether fast unlöslich sind.

---

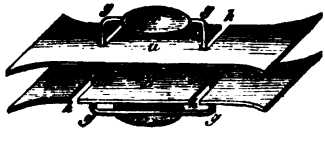
3) Qantitative Trennung von Kupfer und Palladium

bewerkstelligt sich nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. 140, 144) am besten durch Einleiten von schwefliger Säure in die Lösung und Zusatz von Schwefelcyankalium, wodurch Kupferrhodanür gefällt wird. Die Fällung mittelst Cyanquecksilbers ist ungenau.

---

4) Neuer Quetschhahn.

Gintl bemerkt*), dass den bisher üblichen Quetschhahnformen Uebelstände anhaften, indem z. B. fast alle brauchbaren Quetschhahnformen auf das zu schliessende Caoutchoucrohr einen schiefen ungleichmässigen Druck ausüben u. s. w.

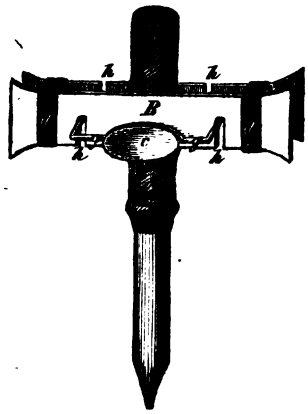


Der vom Vf. vorgeschlagene Quetschhahn besteht aus zwei Metall-Lamellen *A* und *B* von circa $^1/_2$‴ Dicke, $1^3/_4$″ Länge und $^1/_2$″ Breite. Die Form dieser Lamellen ist so gewählt, dass die Breite derselben vom beiderseitigen Ende gegen die Mitte zu in der Art abnimmt, dass die beiden äussersten Viertel der Lamelle nach aussen zu sich verbreitern. Jede dieser Lamellen trägt an der einen

*) Sitzungsber. der kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. II. Abth. Dec.-Heft. 1866.

Digitized by Google

der breiten Flächen einen Bügel *g g* aus gebogenem Drahte, aufgelöthet, und ist der Bügel der einen Lamelle etwa um die Stärke des verwendeten Drahtes im Lichten weiter, als der der anderen. In der Mitte des Bügelrückens ist parallel mit der Fläche der Lamelle ein ovales schwach concaves Blättchen *c* aufgelöthet, bestimmt, den drückenden Fingern, beim Oeffnen des Quetschers mehr Fläche zu bieten. Ausserdem finden sich an jeder der beiden Lamellen je zwei Ausschnitte *h*, und zwar von solcher Breite und Entfernung, dass die bis gegen die Mitte reichenden Ausschnitte je einer Lamelle, der Drathstärke und Weite des Bügels der anderen Lamelle entsprechen.



Legt man nun die beiden, so adjustirten Lamellen, mit den die Bügel tragenden Flächen gegen einander gekehrt zusammen, und zwar so, dass die beiden Bügel sich in die Ausschnitte der andern Lamelle einfügen, und stülpt man über die Enden der beiden Lamellen beiderseits je einen Abschnitt einer Caoutchoucröhre, so ist das Instrumentchen vollendet. Drückt man nun mit Daumen und Zeigefinger die beiden Blättchen *c* gegeneinander, so öffnet sich der Quetschhahn und schliesst sich nach aufgehobenem Drucke sofort wieder.

Es ist anzurathen, die Caoutchoucringe von einer nicht vulcanisirten Caoutchoucröhre zu nehmen, da sich vulcanisirter Caoutchouc nicht gut eignet. Dass man den Druck, den der Quetscher auszuüben hat, nach Belieben reguliren kann, je nachdem man Abschnitte von engeren oder weiteren Röhren verwendet, oder die angewendeten Ringe mehr oder weniger gegen die Enden der Lamellen hinausschiebt, versteht sich von selbst, so wie, dass man auch in der Wahl der Breite der Röhrenabschnitte ein Mittel hat, eine stärkere oder minder starke Pressung zu erzielen.

Digitized by Google

5) Ueber die Chinasäure.

Die noch unbekannte rationelle Constitution der Chinasäure hat C. Graebe (Ann. d. Chem. u. Pharm. 138, 197) zu einigen Versuchen veranlasst, welche zwar noch nicht volles Licht geben, aber doch zeigen, dass sie mit der aromatischen Reihe in naher Beziehung steht, was ja auch die bis jetzt schon bekannten Zersetzungsweisen in Benzoësäure, Phenol etc. andeuten.

Mit 5 Aeq. Phosphorchlorid erwärmt, giebt die Chinasäure reichlich Chlorwasserstoff, dann Phosphoroxychlorid und zuletzt bei 200° ein stark lichtbrechendes Chlorid, welches mit heissem Wasser oder Alkalien sich sofort zersetzt. Aus der alkalischen Lösung scheidet Salzsäure eine Säure aus, die bei 140° und nach dem Umsublimiren bei 150—170° schmilzt. Es war diess ein Gemenge von Chlorbenzoësäure mit Bichlorbenzoësäure, welches durch Darstellung des Kalksalzes getrennt wurde. Der schwerlösliche bichlorbenzoësaure Kalk blieb zurück und aus dem leichtlöslichen Kalksalz abgeschieden hatte die Säure 154° Schmelzpunkt und die Zusammensetzung $C_7H_5ClO_2$. Das Kalksalz, in büschelförmigen Nadeln krystallisirt, bestand aus $2(C_7H_4ClCaO_2) + 3H_2O$.

Es ist also durch Phosphorchlorid aus Chinasäure Chlorbenzoylchlorid entstanden:

$$C_7H_6O_3 = \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ (HO)_3 \end{matrix} \right. + 5PCl_5 = C_7H_4Cl_2O + 5POCl_3 + 8HCl.$$

Schmilzt man Chinasäure mit der 3—4fachen Menge Kalihydrat, übersättigt die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt die Lösung mit Aether, so erhält man beim Abdestilliren des Aethers im Rückstand braun gefärbte Carbohydrochinonsäure, die sich durch Thierkohle reinigen lässt. Die Krystalle, aus Wasser abgeschieden, haben 1 Mol. Wasser und den Schmelzpunkt 195° (Hesse 201°).

Diese Reaction ist also analog der Wirkung des Broms

$$C_7H_6O_3 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ (HO)_3 \end{matrix} \right. = C_7H_6O_4 + H_2 + 2H_2O.$$

Digitized by Google

6) Hydromekonsäure und Hydrokomensäure.

Die Reductionsproducte der Mekon-, Komen- und Pyromekonsäure durch Natriumamalgam hat J. v. Korff studirt. (Ann. d. Chem. u. Pharm. 138, 191).

Hydromekonsäure bildet sich, wenn in Wasser suspendirte Mekonsäure mit Natriumamalgam behandelt wird. Man fällt sie aus der mit Essigsäure neutralisirten Lösung durch Bleiessig und zersetzt das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff. Die Säure ist unkrystallisirbar, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich und daraus durch Aether in Floken fällbar. Sie schmeckt herb und säuerlich, wird weder von Salpetersäure noch von Brom angegriffen und ist zweibasig.

Das *Silbersalz* fällt als weisser, körniger Niederschlag, der in viel Wasser, Ammoniak, Kalilauge, Salpetersäure und Hydrokomensäure löslich ist, in Alkohol dagegen nicht. Aus ammoniakalischer Lösung wird beim Kochen Silberspiegel reducirt. Die Analyse ergab die Formel $\mathrm{C_7H_8Ag_2O_7} + \mathrm{aq}$.

Das *Bleisalz* ist ein amorpher in überschüssigem Bleiessig oder überschüssiger Säure, noch mehr aber in essigsaurem Kali und Natron löslicher Niederschlag, welcher bei 150° sein Wasser verliert. Er besteht aus $\mathrm{C_7H_8Pb_2O_7} + \mathrm{Pb_2O} + 3\ \mathrm{aq}$.

Das *Barytsalz* ist amorph, leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich von der Zusammensetzung $\mathrm{C_7H_8Ba_2O_7} + 4\ \mathrm{aq}$. Das Wasser geht bei 150° weg.

Das Bleisalz lässt vielleicht die Deutung zu, dass die Säure 4 Atome ersetzbaren Wasserstoff enthält, von denen 2 vorzugsweise durch Metalle vertreten werden. Dann dürfte vielleicht der Mekonsäure die Formel $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7(HO)O_3}\\ \mathrm{H_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_3}$ und der Hydromekonsäure die Formel $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_6(HO)O_3}\\ \mathrm{H_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_3}$ zukommen, die letztere ist also aus ersterer durch Addition von 6H entstanden. Der Versuch das Molekül HO durch HJ aus der Mekonsäure zu entfernen, glückte nicht, es entstand nur Comensäure. Ebenso wenig wurde Hydromekonsäure durch Jodwasserstoff angegriffen.

Hydrokomensäure wird wie die vorige Säure dargestellt.

Digitized by Google

Sie ist ebenfalls ein unkrystallisirbarer gelber Syrup mit derselben Eigenschaft.

Das *Silbersalz* ist in Wasser löslich, in Alkohol nicht, gegen Licht weniger empfindlich als das hydromekonsaure. Die Analyse gab keine übereinstimmenden Zahlen. Allenfalls lässt sich die Formel $C_6H_6Ag_2O_5$ annehmen. Bromkomensäure eignet sich ebenfalls leicht zur Darstellung der Hydrokomensäure.

---

7) Schwefelhaltige Derivate des Toluols.

Zu seinen früheren Mittheilungen (dies. Journ. **98**, 108) macht C. Märker folgende Nachträge (Ann. d. Chem. u. Pharm. **140**, 86).

Benzylbisulfür und *Metabenzylbisulfür* erhält man am bequemsten und reichlichsten, wenn Benzyl- resp. Metabenzyl-Sulfhydrat mit ätherischer Bromlösung behandelt werden.

$$2C_7H_8S + Br_2 = C_{14}H_{14}S_2 + 2HBr.$$

Benzylsulfür zersetzt sich mit Brom in Bromtoluol (Brombenzyl) und Bromschwefel, Benzylbisulfür wird bei 100° von Brom nicht angegriffen, bei 130° und Anwesenheit von Wasser zerlegt es sich in ein Harz, welches Benzoësäure enthält.

Aethylbenzylsulfür, $\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}S$ ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von mercaptanähnlichem Geruch und 214—216° Siedepunkt. Sie wird bereitet durch Behandlung des Benzylsulfhydrats mit Natrium und des Productes mit Jodäthyl.

Das Benzylsulfür-Quecksilber C_7H_7HgS giebt mit Jodäthyl eine gelbe krystallisirende Flüssigkeit.

Toluylen, mit ätherischer Bromlösung versetzt, liefert unter Bromwasserstoffentwicklung weisse, seideglänzende Krystalle, die schwer in Weingeist, leichter in Aether und Benzol sich lösen. Sie schmelzen in sehr hoher Temperatur und haben die Zusammensetzung C_7H_5Br. Laurent erhielt aus seinem Stilben Krystalle von $C_{14}H_{12}Br_2$, welche in ihrer Eigenschaft mit dem gebromten Toluylen übereinstimmen.

Mit Wasser und Brom bis 150° erhitzt giebt das Toluylen Krystalle von $C_{14}H_9Br_3$, die der vorigen Verbindung ähnlich sind.

Digitized by Google

Mit Salpetersäure verwandelt sich das Toluylen in schwierig krystallisirendes $C_7H_5(NO_2)$, beim Kochen aber in höher nitrirte Verbindungen.

Durch Behandlung mit Zinn- und Salzsäure geht das Nitrotoluylen in eine Base über $C_7H_5(NH_2)$, die schwierig rein darzustellen ist und selten in weissen Nadeln krystallisirt.

---

8) Hydrokaffeesäure.

Herr Prof. Hlasiwetz theilt d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien mit, dass die von ihm kürzlich beschriebene Kaffeesäure eine um 2 Atome Wasserstoff reichere Hydrokaffeesäure liefert, wenn man sie mit Natriumamalgam behandelt. Sie entspricht in diesem Betracht vollkommen der Zimmtsäure und Cumarsäure, mit der sie eine Reihe bildet, worin der Sauerstoff von Glied zu Glied um ein Atom steigt.

Es correspondiren dann:

Zimmtsäure — Hydrozimmtsäure (Homotoluylsäure,

Cumarsäure — Hydrocumarsäure (Melilotsäure),

Kaffeesäure — Hydrokaffeesäure.

Die Hydrokaffeesäure ist isomer mit der Umbellsäure, Everninsäure und Veratrumsäure.

Nach einem Versuch, den Herr Malin ausgeführt hat, giebt ferner bei derselben Behandlung die, der Cumarsäure isomere Paracumarsäure aus der Aloë, eine Hydroparacumarsäure, welche isomer ist mit der Melilotsäure.

Die beiden neuen Hydrosäuren sind gut charakterisirte, leicht krystallisirende Verbindungen.

(Anz. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. 1867. No. 8.)

---

9) Glaukodot, Danait, Arsenkies.

Dr. G. Tschermak hat der Wiener Akademie folgende Mittheilung gemacht.

Wie bekannt besitzt der Glaukodot fast dieselbe chemische Zusammensetzung wie der tesserale Kobaltin, doch zeigt er die rhombische Form des Arsenkieses, so dass sich eine Dimorphie der Substanz des Kobaltines darstellt, wie folgendes Schema zeigt:

Digitized by Google

$$\left.\begin{array}{ll} \text{CoAsS} & \left\{\begin{array}{l}\text{tesseral — Kobaltin}\\ \text{rhombisch — Glaukodot}\end{array}\right. \\ \text{FeAsS} & \text{rhombisch — Arsenkies}\end{array}\right\}\text{isomorph.}$$

Es giebt nun, wie die bisherigen Untersuchungen zeigen, mehrere Mittelglieder zwischen dem Arsenkies und Glaukodot, welche alle die Form des Arsenkieses zeigen und sowohl Eisen als Kobalt enthalten. Für diese wurde der Name Danait vorgeschlagen. Das Endglied, der eisenfreie Glaukodot, ist bisher noch nicht bekannt.

Der Glaukodot von Hakansbö ist auch ein Zwischenglied der isomorphen Reihe. Er hat die Form des Arsenkieses, aber eine röthliche Farbe, ähnlich wie der Kobaltin und giebt mit Borax direct die Kobaltreaction. Die Zusammensetzung hat Dr. E. Ludwig im Laboratorium des Herrn Prof. Redtenbacher wie folgt bestimmt:

Schwefel	19,80
Arsen	44,03
Kobalt	16,06
Eisen	19,34
	99,23

Da nun in dem von Breithaupt entdeckten Glaukodot von Huasko 24,77 p.C. Kobalt und in den verschiedenen Danaiten 3 bis 9 p.C. gefunden wurden, so steht das Mineral von Hakansbö zwischen diesen Gliedern in der Mitte.

Bezüglich der Dimorphie ist die Beobachtung nicht unwichtig, dass mit dem letzteren Mineral auch Kobaltin von der gewöhnlichen Form (Pentagondodekaëder, Hexaëder, Oktaëder) verwachsen vorkommt, also die Substanz CoAsS an derselben Stufe in rhombischen und in tesseralen Krystallen auftritt. Bei den Danait (oder Kobaltarsenkies) genannten Zwischengliedern zeigt sich ein grösserer Formenreichthum als bei den übrigen Mineralien der Reihe. Ausser Endflächen, dem aufrechten und Querprisma, wurden zweierlei Pyramiden und in der Zone des Längenprisma sechs verschiedene Prismen beobachtet. Wegen des geringeren Kobaltgehaltes zeigen diese Mineralien nicht mehr die directe Kobaltreaction.

(Anz. d. Wiener Akad. 1867. No. 9.)

Digitized by Google

10) Ein Verfahren zur Darstellung von krystallisirtem oxalsauren Kalk

giebt Em. Monier (Compt. rend. t. 63, p. 1013). Er bediente sich nicht wie Fremy, bei Darstellung von Krystallen unlöslicher Körper, poröser Gefässe oder Membranen. Sein Verfahren ist folgendes: In ein Gefäss von 8—10 Cm. Oeffnung, das eine concentrirtere Lösung von Kalksaccharat enthält, bringt man vorsichtig eine verdünnte Lösung von Oxalsäure (2—3 Thle auf 100 Th. Wasser). Die Oxalsäurelösung schwimmt auf der Kalklösung, und bildet langsam schöne Krystalle von oxalsaurem Kalk. Um recht viel Krystalle zu erhalten, stellt man Holzstäbchen in das Gefäss. Nach derselben Methode kann man auch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in sehr schönen Krystallen, darstellen.

---

11) Ueber ein Verfahren im Wilkinson'schen Ofen Wolfram mit Gusseisen zu verbinden.

Von

Le Guen.

(Compt. rend. t. 63, p. 967.)

Mir ist es gelungen ein Verfahren zu finden, um Wolfram, das aus dem Wolframmineral reducirt war, mit Gusseisen zu verbinden. Da das Wolfram nach der Reduction pulverförmig ist, so ist es schwierig, es mit einem andern Metall in Fluss zu bringen, wenn man nicht Reverberiröfen anwendet, wobei grosse Mengen von Wolfram verloren gehen oder die Verbindung in Tiegeln bewirkt, die aber wieder für die Industrie zu theuer sind. Unter diesen Umständen scheint mir mein Verfahren viel vortheilhafter; es besteht darin, dass man Agglomerate bildet, welche dem Feuer genügend widerstehen und doch die Vereinigung der Metalle nicht hindern. Um diess zu erreichen, nahm ich vollständig trocknen, zu feinem Pulver geriebenen Aetzkalk, mengte ungefähr 100 Th. des reducirten Wolfram mit 10 Th. Kalk, und trug diess Gemenge unter starkem Umrühren in geschmolzenen Theer oder Asphalt (du brai ou du goudron) ein. Wenn nöthig, erhitzt man wieder und fügt von Neuem Theer zu, so dass sich die

Digitized by Google

Masse nach dem Erkalten in Stücke theilen lässt. Diese werden dann so gross geformt als man sie braucht: ich nahm sie faustgross. Die Beschickung des Ofens bestand aus abwechselnden Lagen der Körper, die zusammen schmelzen sollten. Nachdem man wie gewöhnlich eine Schicht Coke auf den Boden des Ofens gegeben hat, bringt man darüber eine Schicht von der, wie oben angegeben bereiteten, Asphaltmasse, darüber wieder etwas Coke, damit das Wolfram besser vor Oxydation geschützt werde; hierüber bringt man eine Schicht Gusseisen und Zuschlag, etwa die Hälfte von der Menge, die man gewöhnlich nimmt, weil schon Kalk in der wolframhaltenden Masse enthalten und zuletzt trägt man wieder eine Cokeschicht ein. In dieser Aufeinanderfolge der Schichten fährt man in der Beschickung des Ofens fort.

Diese Beschickung lässt sich auch ausführen, wenn der Ofen im Gange ist; in diesem Falle genügt es, die Materialien in der Reihenfolge wie ich eben angegeben, durch die Gicht einzutragen, während jedoch das Gebläse abgestellt wird. Ehe man das Metall in die Formen giesst, rührt man um, damit es möglichst homogen werde. Nach der eben beschriebenen Methode habe ich in diesem Jahre in der Giesserei des Militärhafens zu Brest gearbeitet, wo ich mich zur Darstellung der wolframhaltigen Mischung hauptsächlich des mineralischen Theers bediente. Der Wilkinson'sche Ofen, den ich anwendete und der bald kalt, bald heiss beschickt wurde, hatte 0,76 M. innere Weite und von der Sohle bis zur Gicht 2,80 M. Höhe. Jede Schicht Gusseisen betrug 100 Kilo. Die Analysen, die in der École des Mines zu Paris angestellt worden sind, zeigten, dass der grössere Theil des Wolfram sich mit dem Eisen verbunden hatte. Das bei der heissen Beschickung entstehende Metall, für das ich das stärkste Verhältniss von Wolfram, nämlich 13,375 Kilo auf 100 angewandt hatte, enthielt im Mittel 6,84 p.C. Wolfram. Diess Verfahren kann daher mit Vortheil angewandt werden, wo es sich darum handelt, einem Gusseisen grössere Quantitäten von Wolfram hinzuzufügen.

Digitized by Google

LIX.

Kleinere Bemerkungen.

Von

J. G. Gentele.

I. Ueber Friedel und Craft's Silicononyl-Alkohol.

(Compt. rend. t. 61, 792; dies. Journ. 98, 53.)

Durch Behandeln der Verbindung $Si(C_4H_5)_2 + Si(C_4H_5)_2$ mit Chlor unter Abkühlung erhielten die oben Genannten unter anderm bei gebrochener Destillation ein bei 125° siedendes Product von der Zusammensetzung

$$Si(C_4H_5)_2 + Si(C_4H_5)(C_4H_4Cl) = CClC_2H_3 + CH(Si(C_4H_5)_2 + SiC_4H_5),$$

welches aber nur in geringer Menge erhalten wurde. Diese Verbindung zersetzt sich mit essigsaurem Kali unter den angeführten Verhältnissen in KCl und $COC_2H_3 + CH(Si(C_4H_5)_2 + SiC_4H_5), CO_2 + COC_2H_3$ und der so entstandene essigsaure Aether wird durch alkoholisches Kali in den Alkohol $COC_2H_3 + CH(Si(C_4H_5)_2 + SiC_4H_5)HO$ und essigsaures Kali zersetzt.

Die Verbindung $COC_2H_3 + CH(Si(C_4H_5)_2 + SiC_4H_5)HO$ entspricht $COC_2H_3 + CHC_2H_3,HO$ dem sogenannten Isopropylalkohol, nur ist darin statt $C_2H_3 = (CH_2 + CH)$ die Verbindung $Si(C_4H_5)_2 + SiC_4H_5 = (Si_2C_{12}H_{15})$ als Supercarbür, entsprechend $C(C_4H_5)_2 + C(C_4H_5) = (C_{14}H_{15})$ enthalten. Sie ist also ein wirklicher Alkohol, in welchem 2 C durch 2 Si vertreten sind. Er wird ein Aldehyd oder Aceton, aber keine Säure, und ein Amid geben, ganz wie ein anderer Alkohol. Mit PCl_5, PBr_5 werden die Chloride, Bromide entstehen. Das wichtigste in dieser Entdeckung aber dürfte sein, *dass damit der Streit über das Atomgewicht von* Si *abgethan ist, indem daraus hervorgeht,* dass SiO_2, *nicht* SiO_3, d. h. das mit O_2 nicht mit O_3 *in der Kieselsäure verbundene Quantum Silicium als das Atomgewicht zu betrachten ist.* Dass Si wirklich im Kohlenwasserstoff enthalten ist, wird sich zeigen, indem dieser Alkohol durch oxydirende Mittel nicht erst SiO_2, sondern CO_2 liefern wird.

Digitized by Google

Einige der *Löwig'schen Stannäthyle* scheinen eine ähnliche Zusammensetzung zu haben, was um so wahrscheinlicher ist, da sie durch Einwirkung von Jod auf $Sn(C_4H_5)_2$ entstanden sind. Hierdurch oder durch Cl entsteht ohne Zweifel ein ganz analoges Product wie das Silicononylchlorid ist, welches dem entsprechenden Alkohol zugehört, der daraus auf demselben Wege auch herstellbar sein muss.

II. Ueber den Siedepunkt der Aether und Alkohole und der entsprechenden Sulfüre und Sulfhydrate.

A. Cahours macht in Compt. rend. **60**, 1147 (dies. Journ. **98**, 199) auf ein eigenes Verhältniss zwischen den Siedepunkten der mit Schwefel oder Sauerstoff verbundenen sogenannten Alkoholradicale aufmerksam. Er findet bei den Sulfüren überall ein allmähliches Aufsteigen des Siedepunktes in dem Maasse als das Aequivalent des Kohlenwasserstoffs zunimmt, was nach ihm ganz mit den allgemeinen Gesetzen übereinstimmt; dagegen findet er bei Verbindungen die sich vom Wassertypus ableiten, dass der Siedepunkt überall niedriger ist, als beim Wasser selbst und was das Bemerkenswertheste sei, dass die Aether, welche durch Substitution von 2 Aeq. der Kohlenwasserstoffe C_2H_3,C_4H_5,C_6H_7 im Typus entstehen, einen niedrigeren Siedepunkt haben als die entsprechenden Alkohole, in denen nur 1 H substituirt ist. Der Vf. begnügt sich einstweilen damit, auf diese Umstände aufmerksam zu machen.

Wenn man zu einem Schloss den rechten Schlüssel nicht hat, so kann man es damit nicht öffnen. Hier möchte es sich ebenso verhalten. Vielleicht liegt das Bemerkenswertheste in den vorliegenden erwähnten Thatsachen überhaupt darin, *dass die genannten Verbindungen eben nicht dem Wassertypus angehören.* Weil HS viel flüchtiger ist als HO, so sollte C_2H_3,S auch viel flüchtiger sein als C_2H_3,O. Diess ist eine ganz richtige Folgerung von Cahours, wenn C_2H_3 1H vertretend gedacht wird. Dass nun aber gerade das umgekehrte Statt findet, ist für diese Annahme eine Schwierigkeit. Indessen folgt man meiner Annahme, dass C_2H_3,S = CSH + CH_2;

Digitized by Google

$C_2H_3O = COH + CH_2$ ist, d. h. diese Verbindungen *substituirte Kohlensäuren* sind, so fallen diese Schwierigkeiten bei einem ganz einfachen Raisonnement hinweg. *CO_2 ist viel flüchtiger als CS_2. Es ist daher auch COH viel flüchtiger als CSH*, also auch *$COH + CH_2$* viel *flüchtiger als $CSH + CH_2$ und es liegt also hier nichts vor, das nicht vorauszusetzen wäre.*

Betrachtet man nun das Verhalten der Alkohole und Mercaptane hinsichtlich ihrer Siedepunkte, unter der Voraussetzung, dass sie die Hydrate und Sulfhydrate dieser Aether und Sulfüre seien und berechnet man die Siedepunkte aus dem arithmetischen Mittel der Siedepunkte beider Bestandtheile, so hat man

1) für Methylalkohol $\frac{(23 \times 18^0) + (9 \times 100^0)}{32} = 41{,}0^0$,

d. h. der Siedepunkt ist noch 19° höher als das arithmetische Mittel des Siedepunktes von 1 At. Methyläther + 1 At. HO. Verfährt man ebenso mit Aethyläther + HO, und Propyläther + HO, so berechnet sich der Siedepunkt:

2) für Aethylalkohol = 47,6,

3) für Propylalkohol = 74,5.

Man muss bei 2) noch 30°, bei 3) 21,5° hinzuaddiren, um die wirklichen Siedepunkte zu erhalten. Jedenfalls ersieht man hieraus, dass wenn die Aether flüchtiger sind als HO, wenn sie sich mit HO verbinden, ihr Siedepunkt *steigen muss*, und *dass er sich noch über das arithmetische Mittel des Siedepunktes der Bestandtheile erhebt.* Werden die Siedepunkte der Aether dagegen, etwa wie bei $COH + CHC_{12}H_{13}$, höher liegen als der des Wassers, so werden die Alkohole dieser Aether einen *niedrigeren Siedepunkt erhalten als der der Aether ist; er wird aber doch um einiges höher liegen, als derjenige, der sich als arithmetisches Mittel aus dem Siedepunkte beider Bestandtheile berechnet.*

Zwischen Sulfüren und Mercaptanen findet nun aber ganz das nämliche Verhältniss Statt. *Der Kochpunkt aller Sulfüre liegt höher als der Kochpunkt von HS.* Die Verbindungen derselben mit HS erhalten dadurch einen *niedrigeren Siedepunkt als sie selbst haben, aber doch einen etwas höheren, als sich aus dem arithmetischen Mittel der Kochpunkte der Be-*

Digitized by Google

standtheile ergiebt. Berechnet man so den Siedepunkt wie für die Alkohole, so ergiebt sich für

$$CSH + (CH_2)HS \quad \frac{31 \times 41^0 + 17 \times (-73^0)}{48} = 0{,}6^0 \quad (1)$$

für $CSH + CH(C_2H_3)HS = 45{,}1^0$ (2)

d. h. man muss bei (1) 19,4°, bei (2) 17,9° hinzulegen, um den wirklichen Siedepunkt zu erhalten; oder er ist ebenso gestiegen, wie es bei der Verbindung der Aether mit HO der Fall ist und die Zahlen zeigen sogar etwas Annäherndes betreffend die Erhebung des Siedepunktes über das arithmetische Mittel. Man sieht also, dass hier keine Verschiedenheiten zwischen O- und S-Verbindungen, was die Verhältnisse ihres Kochpunktes betrifft, vorliegen, die sich nicht bei den Alkoholen und Mercaptanen daraus erklären liessen, dass erstere Verbindungen der Aether mit HO, letztere der Sulfüre mit HS sind und dass bei den Alkoholen und Mercaptanen der Unterschied hauptsächlich auf dem der Kochpunkte von HO und HS beruht. Andererseits kann man nicht umhin, in diesen Verhältnissen eine Bestätigung der Annahme zu finden, dass Alkohole und Mercaptane erstere Verbindungen der Aether mit HO, also Hydrate, letztere Sulfhydrate der Schwefeläther sind und die Wasser-Typentheorie hat noch nichts gezeigt, was ebenso sprechend für ihre Aufstellungen wäre, wie die Eingangs erwähnte Folgerung aus der Annahme substituirter Kohlensäuren in diesen Verbindungen.

III. Ueber Benzylamin und Toluidin.

Cannizzaro (Compt. rend. 60, 1207; dies. Journ. 98, 504) hat durch seine Untersuchungen über das Benzylamin dargethan, dass diese Base und das gleich zusammengesetzte Toluidin *nicht identisch, sondern nur isomer sind*, und nimmt demzufolge in beiden *verschiedene* den H in NH_3 vertretende *sogenannte Radicale*, doch von gleicher Zusammensetzung an, wovon er das im *Toluidin* enthaltene *Kressyl* nennt. Diess würde ergeben, dass *Toluidin Kressylamin* wäre, was indessen völlig unwahrscheinlich ist. Der Kressylalkohol dem der Kressylwasserstoff $C_{14}H_8$ isomer mit Toluol entspricht, giebt nämlich weder

Digitized by Google

Säure noch Aldehyd, ist also wahrscheinlich $C(C_4H)_2 + COC_4H_5,HO$ und dem Phenylalkohol $C(C_4H)_2 + COC_2H_3,HO$ homolog; Toluol kann also nicht $C(C_4H)_2 + COC_4H_5$ sein, denn auf folgende Weise kann daraus ja Benzylalkohol dargestellt werden. $CH_2 + CHC_{12}H_5$. $CHCl + CHC_{12}H_5$ und daraus $CHO + CHC_{12}H_5$, HO (durch Behandlung von $(CHCl + CHC_{12}H_5)$ mit essigsaurem AgO und dem essigsauren Benzyloxyd mit KO,HO). Der Benzylalkohol ist also, und somit Benzylamin, ein Derivat von Toluol, wie es auch Toluidin ist, und es kann also das verschiedene Verhalten nicht in der Verschiedenheit des Kohlenwasserstoff $C_{14}H_7$ liegen, der im NH_3 den H substituirt. *Eine Ursache muss es indess geben*, und diese scheint sich aus folgendem zu ergeben:

Zersetzt man nämlich Benzylchlorür $CHCl + CHC_{12}H_5$ mit NHHH, so tritt 1 H zu HCl zusammen, und das Supercarbür $CH + CHC_{12}H_5 = C_{14}H_7$ tritt an die Stelle dieses H zu $NHH(C_{14}H_7)$. Man muss annehmen, dass es an die Stelle des äussersten H Moloküls tritt, wie es die Formel ausdrückt.

Nitrotoluol ist entweder $COH + CHC_{12}H_5,NO_3$ salpetrigsaures Benzyloxyd, oder $NO_4(C_{14}H_7)$ substituirte NO_5. Wie man aber auch diese Verbindung betrachten mag, so wird doch der Vorgang bei der Reduction folgender sein. Es entsteht erst $N(C_{14}H_7)$ $(NO_4C_{14}H_7) - 4O = NC_{14}H_7$ = Azotoluol. Diese Reduction oder Sauerstoffentziehung mag nun durch H, oder Na erfolgen, wie A. Werigo, Bull. de l' acad. imperial de science de St. Petersb. t. 8, p. 315 neulich wieder gezeigt hat. Bei weiterer Einwirkung von disponirtem H entsteht aber nun nach einander $NC_{14}H_7,H$, dem Typus NO_2 dann $NC_{14}H_7,HH$, Toluidin dem Typus NO_3 oder NH_3 entsprechend. Der Unterschied zwischen Toluidin und Benzylamin liegt also in der Anordnung der Bestandtheile, wie sie sich aus dem vorhergehenden ergab. Wenn alle 3 H in NH_3 durch $C_{14}H_7$ ersetzt werden, ob man nun von Toluidin oder von Benzylamin aus die weitere Substitution des H durch $(C_{14}H_7)$ vermittelst $(CHCl + CHC_{12}H_5)$ vornimmt, so sollte es sich zeigen, dass man ein identisches Product erhält, das immer $N(C_{14}H_7)_3$ sein muss, in welcher Reihenfolge auch die Substitution erfolgte. Indessen findet Cannizzaro, dass die Eigenschaften des

Digitized by Google

Dibenzyltoluidin und die des *Tribenzylamins* demohngeachtet *sehr verschieden sind;* ersteres hat einen Schmelzpunkt von 54,5 bis 55°, letzteres von 93° und ersteres zeichnet sich noch dadurch aus, dass es sich am Lichte verändert, und eine schwächere Base ist, und er schliesst ebendaraus auf die Verschiedenheit der in $N(C_{14}H_7)_3$ substituirenden einzelnen Kohlenwasserstoffe, welche er auch auf die im *Toluidin* und *Benzylamin befindlichen überträgt.*

Da das Dibenzyltoluidin eine schwache Base ist, so liesse sich daraus folgern, dass dasselbe $N(C_{14}H_7)_3$ sei, denn die Ammoniake, worin 3 H durch Supercarbüre ersetzt sind, sind es gewöhnlich, auch wird die Substitution in $NC_{14}H_7$,HH leicht vor sich gehen, da der H am wenigsten von N gebunden sein wird. *Bei der Bildung des sogenannten Tribenzylamin kann aber ein anderes Verhältniss eintreten.* Nimmt man an, dasselbe sei $NHH(C_{14}H_7) = NHH(CH_2 + CC_{12}H_5)$, so ist es möglich, dass bei der Einwirkung von $(CHCl + CHC_{12}H_5)$ d. h. Benzylchlorür nicht der H in NHH des Ammoniaks, sondern der des Supercarburs $CH_2 + CC_{12}H_5$ angegriffen, und durch $C_{14}H_7$ ersetzt wird. In diesem Falle sind 2 Basen mit 2 *verschiedenen Supercarbüren möglich,* nämlich:

1) $NH(CHC_{14}H_7 + CC_{12}H_5),C_{14}H_7 = NHC_{14}H_7,C_{28}H_{13}$

und

2) $NHH(C(C_{14}H_7)_2 + CC_{12}H_5 = NHH(C_{42}H_{19})$

welche alle dieselben Elemente wie $N(C_{14}H_7)_3$ enthalten. Beide Basen müssen höhere Schmelzpunkte zeigen, da sie Supercarbüre von höherem Atomgewichte enthalten.

Diese Anschauungsweise ist zwar *neu, aber alle Kohlenwasserstoffe höherer Art bilden sich auf diese Weise.* Aus $CH_2 + CH$ wird, wenn H durch C_2H_3 ersetzt wird, successive: $CHC_2H_3 + CH = C_4H_5$, $(C(C_2H_3)_2 + CH) = C_6H_7$. $C(C_2H_3)_2 + C(C_2H_3) = C_8H_9$ u. s. w. Aus $CH_2 + CH$, wenn H durch Aethyl ersetzt wird, oder durch Aethyl und Methyl entstehen die noch höheren Arten. Es kann also auch hier der Fall der Supercarbürbildung eintreffen, dann ist es zwar richtig, *dass in beiden letzteren Basen verschiedene Kohlenwasserstoffe enthalten sind, nicht aber im Toluidin und Benzylamin.*

Wenn ich hier diesen Gegenstand ausführlicher erwähnt

Digitized by Google

habe, so will ich damit nur zu Versuchen veranlassen, beide Basen noch einer Substitution mit Hülfe z. B. von $CClH + CHC_2H_3$, Aethylchlorür zu unterwerfen, denn man sieht, dass wenn Base 2 die oben entwickelte theoretische Zusammensetzung hat, in ihr noch die 2 H, die zum NH_3 Typus gehören, durch Aethyl müssen ersetzt werden können.

Dass Kohlenwasserstoffe so entstehen, wie ich gezeigt habe, ergiebt sich aus folgenden Reactionen.

$$\underbrace{CClH + CH_2}_{\text{Methylchlorür}} + \underbrace{CClH + CHC_2H_3}_{\text{Aethylchlorür}} + 2Na =$$

$$= CH_2 + CH(C_4H_5) = \text{Propylwasserstoff} + 2NaCl.$$

Ferner

$$\underbrace{CClH + CH_2}_{\text{Methylchlorür}} + \underbrace{(CClH + CHC_4H_5)}_{\text{Propylchlorür}} + 2Na =$$

$$CH_2 + CH(C_6H_7) = \text{Butylwasserstoff} + 2NaCl \text{ u. s. w.}$$

Indessen soll dieser Gegenstand noch in folgendem weiter besprochen werden

Die *Zimmtsäure* war seiner Zeit das erste Exempel künstlicher Darstellung aus Benzylaldehyd und der durch Chlor substituirten Essigsänre $COCl + COC_2H_3$, d. h. Chloracetyl. Da die *Zimmtsäure* wegen ihres Verhaltens gegen oxydirende Säuren nicht als *Alkohol-Aldehyd* etwa als $CO + CC_{12}H_5 + CHC_2H_3 + CO,HO$ angesehen werden kann, in welchem Falle sie sich wie salicylige Säure verhalten müsste, so muss bei ihrer Bildung ein neuer Kohlenwasserstoff entstanden sein, der $C_{16}H_7$ ist, denn sie ist $CO_2 + CO(C_{16}H_7)HO$. Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffs ersieht man aus folgender Gleichung

$$\underbrace{(COCl + COC_2H_3)}_{\text{Chloracetyl}} + \underbrace{(COH + COC_{12}H_5)}_{\text{Benzylaldehyd}} =$$

$$CO_2 + COCH_2 + C(C_{14}H_5)HO.$$

Die erste Einwirkung beider Reagentien giebt wohl das Product

$$CO_2 + COC_2H_3 + CO + CC_{12}H_5,HCl.$$

Bei der zweiten werden aus C_2H_3 1 At. H weggenommen, um $CO + CC_{12}H_5$ in $C_{14}H_5$ zu verwandeln, und HO zu bilden und dieses Supercarbür ersetzt nun in dem Rest von $C_2H_3 = C_2H_2$ 1 Atom H, so dass der neue Kohlenwasserstoff wird

Digitized by Google

$CH_2 + CC_{14}H_5 = C_{16}H_7$. Die Essigsäure ist so in Zimmtsäure übergeführt, das Methyl in ihr ist zu $CH_2 + C(C_{14}H_5)$ geworden.

Beim Schmelzen der Zimmtsäure mit Kalihydrat nimmt $C_{14}H_5$ 1 Atom O auf, und seine Stelle wird durch H ersetzt. Es entsteht $CO_2 + CO(CH_2 + CH),KO + CO + CC_{12}H_5$. Dieses $CO + CC_{12}H_5$ nimmt 1 Atom HO auf zu $COH + COC_{12}H_5$ Benzylaldehyd und verhält sich nun gegen schmelzendes Kali weiter wie dieses. Man erhält essigsaures und benzoësaures Kali. Oxydirende Körper müssen so erst $CO_2 + CO(CH_2 + CC_{14}H_5)HO$ in $CO_2 + CO(CH_2 + CO)HO + CO + CC_{12}H_5$ verwandeln; aber $CO_2 + CO(CH_2 + CO)2HO = COH + COH,CO_2 + COH,HO$ = Glykolsäure und $CO + CC_{12}H_5 + HO$ = Benzaldehyd.

Forscht man der Ursache nach, welche bei der Zimmtsäure-Bildung die Constitution des neuen Kohlenwasserstoffs veranlasste, so ergiebt es sich, dass es die Affinität des H zu O und zu Cl ist. Es ist daher ganz gewiss, dass Essigsäure-Anhydrid mit Bittermandelöl erhitzt, entweder für sich oder mit PO_5 ebenfalls die Zimmtsäure liefern werden.

Frankland und Duppa, Journ. of the chem. soc. Vol. 3, p. 133; dies. Journ. 97, 223 veröffentlichen die Bildung einer Reihe ähnlicher der *Ameisensäure* und *Acrylsäure homologer Säuren*, aus den vorher von ihnen *dargestellten Aldehydsäuren*, die ich näher *zu besprechen gedenke*. Wenn nämlich auf Diaethoxalsäure-Aether, wovon die Säure $COH + COC_4H_5 + CO_2 + COC_4H_5,HO$ ist, Phosphorsuperchlorid einwirkt, so erfolgt hier eine ähnliche Reduction. Es bilden sich, könnte man sagen, 2 At. HO, um sich mit PCl_5 in PO_2Cl_3 und 2HCl umzusetzen. O und H werden aus dem Aldehyd gebildet, und es entsteht so in der Säure ein neuer Kohlenwasserstoff, so dass sie wird $CO_2 + CO(CHC_4H_5 + CC_4H_3)$, HO. Statt des HO bleibt überall der Aether in Verbindung. Diese Säure, die *Aethylcrotonsäure genannt wurde*, verhält sich ganz wie die Zimmtsäure beim Schmelzen mit Kali. C_4H_3 darin nimmt aus 1 At. HO 1 O auf und wird zu $CO + CC_2H_3$, der H ersetzt dieses C_4H_3, so dass die Säure $CO_2 + CO(CHC_4H_5 + CH)HO = CO_2 + COC_6H_7$, HO zuvörderst entsteht.

Digitized by Google

$CO + CC_2H_3 = C_4H_3O + HO = COH + COC_2H_3$ = Aldehyd, was mit schmelzendem Kali sofort Essigsäure giebt. Diese Säuren verhalten sich ganz wie *Zimmtsäure*. Man wird sie auch auf demselben Wege erhalten, wie diese, ohne die *Aldehydsäuren* erst *herzustellen*, also ohne erst mit der Zufügung von Kohlenwasserstoffen zu oxalsauren Aethern anzufangen.

Die von Frankland und Duppa abgehandelten Säuren gaben Producte, die sich aus folgenden Formeln sofort ergeben.

Diaethyloxalsäure:

$COH + COC_4H_5$, $CO_2 + COC_4H_5$, $HO - 2HO = CO_2 + CO(CHC_4H_5 + CC_4H_3)HO$ = Aethylcrotonsäure.

Aethmethoxalsäure:

$COH + COC_2H_3 + CO_2 + COC_4H_5$, $HO - 2HO = (CO_2 + COCHC_2H_3 + CC_4H_3)HO$ = Methylcrotonsäure.

Dimethyloxalsäure:

$COH + COC_2H_3 + CO_2 + COC_2H_3, HO - 2HO = CO_2 + CO(CHC_2H_3 + CC_2H)HO$ = Methacrylsäure.

Nicht dargestellte Säure:

$COH + COH$, $CO_2 + COC_2H_3$, $HO - 2HO = CO_2 + CO(CH_2 + CC_2H), HO$ = Acrylsäure.

Vergleicht man diese Formeln mit der der Zimmtsäure gegebenen, so ersieht man auf den ersten Blick, welches die beiden Zersetzungsproducte mit schmelzendem Kali sein müsssen. Dieses hat keine Schwierigkeit, und somit würden diese Formeln für die Erkennung der Art der Säuren genügend sein. Allein es bleibt noch zu erklären, warum *Milchsäure*, wie auch Frankland und Duppa *versuchten, durch Einwirkung von* PCl_5 *auf ihren Aether, da sie doch eine homologe Aldehydsäure ist, nicht dem hier entwickelten Gesetze für die Bildung der genannten Säuren folgt,* sondern statt *Acrylsäure-Aether Chlorpropionsäure-Aether liefert.*

Betrachtet man die Formel der zuletzt erwähnten, nicht dargestellten Säure, $COH + COH, CO_2 + COC_2H_3, HO$, *so kann nur diese Säure Acrylsäure geben.* Der Kohlenwasserstoff, der aus dem Aldehyd der Milchsäure $COH + COC_2H_3$, $CO_2 + COH, HO$ durch Reduction entstehen kann, findet *in der Amei-*

Digitized by Google

sensäure, mit der er vereinigt ist, keine *Supercarbür, in dem er den H vertreten kann.* Er muss also H selbst vertreten. *Auch entzieht PCl_5 nur diesen H, um HCl zu bilden*, während es 1 At. Cl in das Aldehyd abgiebt. Kurz es entsteht $CO_2 + CO(CClH + CC_2H_3),HO = CO_2 + CO(C_4H_4Cl)HO$ = *Chlorpropionsäure,* und so wird es sich mit *allen Aldehydsäuren verhalten, in denen die Säure selbst $CO_2 + COH,HO$ ist.* Es wird diess ein Merkmal für den Unterschied homologer und isomerer derartiger Säuren abgeben.

Frankland und Duppa führen noch an, dass die *isomeren Säuren* Aethylcrotonsäure *und Pyroterebinsäure,* welche zu diesen Säuren gehören, trotz ihrer physikalischen und sonstigen Verschiedenheit bei ihrer Zersetzung mit schmelzendem Kali Buttersäure und Essigsäure geben. Eine Verschiedenheit liegt darin, dass wenn Athylcrotonsäure 1) $CO_2 + CO(CHC_4H_5 + C_4H_3)HO$ ist, Pyroterebinsäure 2) $CO_2 + CO(CH_2 + CC_8H_2)HO$ sein kann. Durch Einwirkung gelinde oxydirender Mittel muss man wie bei der Zimmtsäure das Aldehyd der einen Säure, welches in der Aldehydsäure enthalten war, aus der diese Säuren durch Reduction entstand, erhalten. So müsste also 1) Aethyl-*Aldehyd*, 2) Butylaldehyd geben. Dass diese sämmtlichen Säuren der Art sein werden, dass sie Silbersalze schwärzen, wird seinen Grund gerade in der Bildung dieser Aldehyde finden, die durch schwach oxydirende Mittel bewerkstelligt werden wird.

Dass aber höhere Kohlenwasserstoffe der Säuren dieser Art eine sehr verschiedene Zusammensetzung haben, also auch viele isomere Säuren existiren können, ergiebt sich schon aus Frankland und Duppa's Anschauungsweise; denn z.B. $C_{12}H_{11}$ kann sein $CH_2 + CC_{10}H_9$;

$$CHC_2H_3 + CC_8H_5 = CHC_4H_5 + CC_6H_5;$$
$$CHC_6H_7 + CC_4H_3 = CHC_8H_9 + CC_2H) \text{ u. s. w.}$$

Jeder dieser Kohlenwasserstoffe in $CO_2 + COH,HO$ $\overset{|}{H}$ vertretend, wird ein anderes *Aldehyd* und eine *andere Säure* geben, oder beim Schmelzen mit Kalihydrat, *je zwei verschiedene Säuren. Erst dann, wenn in den verschiedenen Säuren die Zusammensetzung ihres Kohlenwasserstoffs ermittelt sein wird, kann*

Digitized by Google

man sagen, dass ihre theoretische Zusammensetzung bekannt sei. So ist diese wie gezeigt für Benzoësäure $CO_2 + CO(C(C_4H)_2 + CC_2H_3)HO$; für Zimmtsäure $CO_2 + CO(CH_2 + CC_{14}H_5)HO$; für Acrylsäure $CO_2 + CO(CH_2 + CC_2H)HO$ u. s. w.

Hiermit ist doch nicht gemeint einen Plan für die muthmassliche Anordnung der Elementar-Moleküle anzugeben; eine solche Vorstellung wird immer erfolglos bleiben, aber die Formeln sollen die Bildung und Abstammung der Kohlenwasserstoffe, ihr chemisches Verhalten ausdrücken und welche Aldehyde, Acetone, Alkohole, diese Säuren liefern müssen.

So giebt die Säure für Acrylsäure an 1) dass wenn durch den Einfluss von Aetzkali HO in $CH_2 + CC_2H$ tritt, $(CH_2 + CH) + (CO + CH)$ entsteht. $CH_2 + CH + CO_2 + CO,KO$ ist essigsaurer Kali. $CO + CH + HO$ ist das Aldehyd der Ameisensäure, welche nun ebenfalls entsteht. 2) Wirkt H ein, so ist die Wirkung eine 2fache. 1) *Reduction der Säure zu Acrylaldehyd, dann zu Acrylalkohol.* 2) Aufnahme von 2H zu $CO_2 + CO(CH_2 + CC_2H_3)HO$ d. h. Propionsäure. 3) *Reduction dieser zu Propylaldehyd und -Alkohol.* HO wirkt vielleicht theils ebenso, theils wird entstehen $CO_2 + CO(CH_2 + CC_2H_2J)HO$ Jodpropionsäure u. s. w.

Bei der Einwirkung oxydirender Mittel sollte hier das Aldehyd der Ameisensäure entstehen, $COH + COH$; Statt diesen entsteht sie selbst neben der Essigsäure.

Die Bildung neuer Kohlenwasserstoffe findet auch bei Reactionen auf andere Verbindungen Statt, in welchen solche enthalten sind.

Man hat aus

$$\underbrace{COC_2H_3 + COC_2H_3}_{\text{Aceton}} + 2H = \underbrace{CHC_2H_3 + COC_2H_3,HO}_{\text{Isopropylalkohol}}$$

welcher mit HJ in Isopropyljodür verwandelt werden kann; man hat aus $CC_2H_3 + CC_2H_3 + HJ = CHC_2H_3 + CJC_2H_3$ ebenfalls Isopropyljodür.

Es giebt nun auch ebenso Isopropyl-Bromür, Chlorür, einfach und 2fach bromirtes Isopropylbromür und -chlorür. Alle diese Verbindungen lassen sich wie aus Aceton so auch aus Glycerin herstellen. Ich habe dem Glycerin die Formel $COH + COH,2(CH_2 + CO,HO)$ gegeben.

Digitized by Google

Auf den ersten Anblick haben die Formeln für Aceton und Glycerin keine Aehnlichkeit. Verwandelt man aber das Glycerin erst in $COH + COH,CH_2 + CO(CH_2 + CCl)HO$, in Chlorhydrin, dann in $CO(CH_2 + CCl) + CH(CH_2 + CCl)HO$, 2fach chlorwasserstoffsauren Glycidäther = 2fach chlorirtem Isopropylalkohol, dann mit HCl in $CCl(CH_2 + CCl) + CH(CH_2 + CCl)$, Trichlorhydrin = 2fach chlorirtem Isopropylchlorür, so kann man den Uebergang und Zusammenhang verfolgen. Er ergiebt sich aus

$$COH(CH_2 + CH)COH(CH_2 + CH) - HO = CO(CH_2 + CH) + CH(CH_2 + CH) \text{ und } + HO = \text{Isopropylalkohol};$$

so erfolgt aber diese Bildung, wenn

$$COH + CH_2 + CO + COH + CH_2 + CO,2HO$$

zu $COH + (CH_2 + CCl) + COH + (CH_2 + CCl)2HO$

geworden, d. h. es entsteht der 2fach chlorirte Glycidäther = 2fach gechlortem Isopropylalkohol.

Eine Frage bleibt offen, ob nämlich das Allylen und Propylen, die bei der Zersetzung dieser Verbindungen erhalten werden, das wahre *Allylen* und *Propylen* sind. Wie es den *Propylalkohol*, $COH + CHC_4H_5,HO$ und den *Isopropylalkohol*, $COC_2H_3 + CHC_2H_3$ giebt, so jedenfalls auch die beiden *Propylene*, $CH + CC_4H_5$ und $CC_2H_3 + CC_2H_3$. *Ersteres* kann nicht den *Isopropylalkohol* geben, wohl aber *letzteres*, und es scheint, dass man daher meistentheils mit diesem letzteren *Propylen* gearbeitet hat. Ersteres nämlich, $CH + CC_4H_5$, kann, wie $CH + CN$ = Blausäure eine

Silberverbindung, $CAg + CC_4H_5$, entsprechend

der *Allylenverbindung*, $CAg + CC_4H_3$, und

der *Acetylenverbindung*, $CAg + CC_2H$,

geben, nicht *aber letzteres*, nämlich $(CC_2H_3 + CC_2H_3)$, wo kein Atom H vertretbar ist. Das vom Glycerin sich ableitende 3fach chlorirte Isopropylchlorür oder der 4fach chlorwasserstoffsaure Glycidäther, $CCl(CH_2 + Cl) + CHCHCl + CCl) = CCl(C_2H_2Cl) + CH(C_2Cl_2H)$ dagegen giebt mit Na Allylengas, das die Silberverbindung giebt. Hier muss also $CH + C(CH_2 + CC_2H)$ gebildet worden sein, ganz wie es sich nach Wegnahme des Cl ergiebt und dass $C_2H_2C_2H = C_4H_5$ die Stelle des Chlors in CCl vertritt. Uebrigens aber wird es auch die

Digitized by Google

Verbindung $CC_2H + CC_2H_3$ geben, wenn sie auch noch nicht hergestellt oder erkannt worden ist.

Wenn es 2 Arten Propylen, $CC_2H_3 + CC_2H_3$ und $CH + CC_4H_5$ giebt, so entsteht daraus eine Reihe den Allylenververbindungen isomerer Verbindungen. Isomer sind

$\underbrace{CH + CC_4H_5}$	$\underbrace{CC_2H_3 + CC_2H_3}$	$\underbrace{CH_2 + CC_4H_3,H}$
Propylen	Isopropylen	Allylwasserstoff
$\underbrace{CH + CC_4H_4J}$	$\underbrace{CC_2H_3J + CC_2H_3}$	$\underbrace{CHJ + C(C_4H_3)H}$
Jodpropylen	Isojodpropylen	Allyljodür

$$\underbrace{CHJ + CC_4H_5H}_{\text{Propyljodür}} \qquad \underbrace{CC_2H_3J + CC_2H_3H.}_{\text{Isopropyljodür}}$$

Substitutionsproducte sind

$$\underbrace{CHJ + C(C_4H_4J)H}_{\text{Jodpropyljodür}} \qquad \underbrace{CC_2H_3J + C(C_2H_2J)H.}_{\text{Isojodpropyljodür}}$$

2 At. HJ zu Allylen addirt, geben die mit Jodpropyljodür identische Verbindung:

$$CH + CC_4H_3 + HJ = CHJ + CC_4H_3H = \text{Jodallyl};$$
$$CH + CC_4H_3 + 2HJ = CHJ + C(C_4H_3HJ)H =$$
$$CHJ + C(C_4H_4J)H = \text{Jodpropyljodür.}$$

Durch Einwirkung von Cl auf Allylen werden entstehen $CHCl + CC_4H_3,Cl$. $CHCl + C(C_4H_3Cl_2)Cl$ etc. wieder Propylverbindungen.

Auf diesen Verhältnissen beruht theils Isomerie, theils Identität der Derivate von Allylen, Propylen und Isopropylen bei Einwirkung von Br, Cl, wo dasselbe Product durch Addition oder Substitution oder beide zugleich gebildet werden kann. Das Product von Jodpropylen $CH + C(C_4H_4J) + HJ = (CHJ + C(C_4H_4J)H)$ und von Jodallyl $CHJ + CC_4H_3,H + HJ = CHJ + (C(C_4H_4J)H)$ ist gleich und identisch mit einfach jodirtem Jodpropyl.

Um mit den Eigenschaften und der wahren Zusammensetzung der grossen Menge der aus Allylen und Propylen hervorgebrachten Br-, Cl-, Jod-Derivate ins Reine zu kommen, darf man nicht die Derivate der gleichzusammengesetzten Propylene, wovon das gewöhnliche Propylen dem Alkohol $COH + CC_4H_5H,HO$ das Isopropylen dem Alkohol $COC_2H_3 + CC_2H_3,H,HO$ entstammt, länger verwechseln.

Digitized by Google

Ich erlaube mir noch einige Worte über die Identität von Aethylenchlorid mit dem gechlorten Aethylchlorür beizufügen. Es ist ausgemacht, dass z. B. Amylen, ein Jodhydrat und ein Bijodhydrat giebt. Auch Propylen verbindet sich mit HJ. Hier entstehen aus $CH + CC_4H_5 + HJ$ die substituirten Kohlensäuren $CHJ + CHC_4H_5$, Jodpropyl, denn sie geben den Alkohol. Wenn Chlor auf Aethylen, $CH + CC_2H_3$, einwirkt, so substituirt es H in C_2H_3 zuerst und es bildet sich $CH + CC_2H_2Cl$ und HCl; allein nun verbindet sich sofort die entstandene HCl damit zu $(CHCl + CH(C_2H_2Cl)$, also zu Chloräthylchlorür. Zersetzt man diese Verbindung mit AgO,HO oder mit Silbersalzen, so entsteht $CHO + CH(C_2H_2Cl)HO$, Chloräthylalkohol oder eine Verbindung des Chloräthyläthers mit der Säure. Wirkt aber weingeistiges Kali ein, so entzieht dieses HCl und es bleibt $(CH + CC_2H_2Cl)$, gechlortes Aethylen. An diesem wiederholt sich bei der Einwirkung des Chlors die Substitution auf dieselbe Weise, so dass zweifach chlorirtes Aethylchlorür entsteht und so fort, bis aller H entzogen und $CHCl + C(C_2Cl_3)Cl$ in $CCl_2 + C(C_2Cl_3)Cl = 2(CCl_2 + CCl) = 2(C_2Cl_3)$ übergegangen ist. So ist der Chlorkohlenstoff C_4Cl_6 Perchloräthylchlorür und Perchlormethyl zugleich; als letzteres liefert er $CO_2 + CO,HO$ wie $CH_2 + CO,HO$ durch Oxydation u. s. w.

Ich sagte, dass das hier erwähnte aus Aethylen entstehende Aethylenchlorid identisch sei mit Chloräthylchlorür. Diess widerstreitet zwar den Angaben in den Lehrbüchern. Ist dem aber so, so wird auch zwischen dem aus Glykolalkohol durch disponirten H dargestellten Aethylalkohol und dem durch Gährung entstandenen ein kleiner Unterschied Statt finden müssen. *Dieser wird darin liegen, dass der durch Gährung erhaltene Alkohol* aus $CO + C_2H_3 + 2H + HO = COH + CC_2H_3,HO$ entstanden ist; der aus Aethylenchlorid $CHCl + C(C_2H_2Cl)H$ darzustellende wird dagegen $CHO + CC_2H_3H,HO$ sein; kurz es wird derselbe Unterschied Statt finden, der zwischen Toluidin, $NC_{14}H_7H_2$ und *Benzylamin*, $NH_2C_{14}H_7$ Statt hat; das Zersetzungsproduct beider des Aethylenchlorids und chlorirten Aethylchlorürs, $CHCl + C(C_2H_2Cl)H$ und $(CClH + CC_2(H_2Cl)H) - HCl$ ist doch gleich und $CH + CC_2(H_2Cl)$ aber

Digitized by Google

die Zersetzung des chlorirten Aethylchlorids geht schwerer vor sich, weil das zu entziehende Cl aus CClH und nicht aus CHCl zu nehmen ist.

Zwei Reihen verschiedener Alkohole, die natürlichen, sich von dem Typus $COH + \dot{C}\dot{H}H,HO$ *und die von dem Typus* $CH + \dot{C}\dot{H} + 2HO = CHO + \dot{H}\dot{H},HO$ *sich ableitenden, scheint es also zu geben und ebenso zwei Reihen der Amide,* $NH_2\dot{H}$ und $N\dot{H}H_2$, wie bei Toluidin *entwickelt ist und man wird genöthigt sein, hierauf einige Aufmerksamkeit zu verwenden, da dieser Umstand die Isomerie vieler Verbindungen erklären kann, welche manchmal bei gewissen chemischen und physikalischen Verschiedenheiten andere chemische Identitäten zeigen, wie bei den angeführten Alkoholen es der Fall sein muss;* denn gehen sie in Essigsäure über, so muss das Product wieder identisch sein, ebenso wie bei ihrer Ueberführung in Perchloräthylchlorür oder Perchloräthylenchlorid, C_4Cl_6; alle diese Verschiedenheiten in der Constitution dieser Verbindungen lassen sich indessen, wie ersichtlich ist, durch meine Formeln auch *ungezwungen und leicht verständlich ausdrücken, so bald man nur darüber im Reinen sein wird.*

IV. Ueber die Aehnlichkeit in dem Verhalten von CO und NO in chemischen Verbindungen, worin sie entweder die Stelle einer Base oder einer Säure vertreten.

Ich kann diese Aehnlichkeiten anschaulich machen, ohne viele Erläuterungen beizufügen, wobei ich nebenbei analoge Verbindungen anführe, die sich nicht von organischen Verbindungen ableiten.

1) *CO_2 ist zweibasisch, neutralisirt daher 2 Oxyd-Atome.*

$CO_2 + CO,MO$	$AlO_2 + AlO,ZnO$. Gahnit.
$CO_2 + CO,HO$	$AlO_2 + AlO,HO$. Alaunerdehydrat
Oxalsaure Verbindungen.	$FeO_2 + FeO,HO$. Eisenoxydhydrat.
$CO_2,2HO + CO,HO$	$AlO_2,2HO + AlO,HO$. Alaunerdehydrat.
Krystallisirte Oxalsäure.	$FeO_2,2HO + FeO,HO = Fe_2O_3,3HO$. Eisenoxydhydrat.
	$FeO_2,2SO_3 + FeO,SO_3 = Fe_2O_3,3SO_3$.

AlO_2, FeO_2, CO_2 neutralisiren 2 At. Oxyde. Z. B. AlO, MO, ZnO, CO, HO, oder 2 At. Säure jeder Art.

Digitized by Google

$(3CO + 3NO) + CO,HO$ oder $3(CO,NO) + CO,HO$ = *Binitroacetonitril.* (Schischkoff's.)

Davon die Silberverbindung $3(CO,NO) + CO,AgO,HAd$ und die Ammoniakverbindung $3(CO,NO) + CO,HO,Ad$.

Diese Verbindung, das Binitroacetonitril, verbindet sich mit rauchender NO_5 zu Trinitroacetonitril $= 3(CO,NO) + (CO,NO_5) = C_{12}N_4O_{12}$.

Die Verbindung $3(CO + NO),CO,HO,HAd$ oder das Binitroacetonitrilammoniak entsteht aus dem sogenannten *Trinitroacetonitril Schischkoff's*, durch Einwirkung von HS.

$$3(CO + NO),(CO,NO_5) + 8HS = (3(CO + NO)CO,HO,HAd) + 3HO + 8S.$$

HAd wird durch Reduction von NO_5 gebildet.

Die Verbindung $2(NO_3,CO)NO_3,HO,HAd$ entsteht bei Einwirkung von HO auf Trinitroacetonitril nach folgender Gleichung:

$$3(NO,CO)(CO,NO_5) + 4HO = 2(NO_3,CO)NO_3,HO,HAd + 2CO_2;$$

hier wird R… sowohl von NO_5 als HO durch CO und NO bewirkt.

Wirkt … lisches salpetersaures Silberoxyd ein, so erfolgt di… etzung, aber mit dem sogenannten Trinitroformar… rbindet sich noch HgAd,HO zu

$$)NO_3HO,HAd + HgAd,HO$$

…3, doppelt… $C_4N_{10}H_{14}O_{26}Ag_2$.

Auch … rden 2… let, aber vom Ammoniak aufgenom… die V… von Schischkoff auch als ein… C_4 … ril betrachtet wird. In Gmel… ch fir…

$$+ 2(NO_5NH_4O).$$

…dlungen habe ich erwähnt, …ch als *substituirte geschichtete* … Man betrachte die Formeln

$$+ CH,$$

$$= CN + CO,HO;$$

Digitized by Google

FeO, AlO, CO, ZnO neutralisiren 1 At. Säure, die einbasisch, 2FeO, 2AlO, 2ZnO etc. die zweibasisch ist, wie in FeO_2, FeO, ZnO etc.

In den Verbindungen $FeO_2,2SO_3 + FeO,SO_3 = Fe_2O_3,3SO_3$ verhalten sich beide Oxydationsstufen wie das Doppelsalz beider Oxyde, und in den Alaunen hat man

$$FeO_2,2SO_3 + FeO,SO_3,KO,SO_3,$$

das schwefelsaure Salz des Salzes FeO_2,FeO,KO.

In den Hydraten $Fe_2O_3,3HO$ ist jedes Oxyd für sich Hydrat $= FeO_2,2HO + FeO,HO$.

In den Hydraten Fe_2O_3,HO *hat eine engere Verbindung Statt gehabt; sie entsprechen als:* FeO_2,FeO,HO den Verbindungen FeO_2,FeO,ZnO oder $AlO_2 + AlO,ZnO$, ihr HO ist also schwieriger entfernbar.

2) *CO ist einbasisch und eine wahre Base welche Säuren sättigt.*

Dieses ersieht man aus der Formel für die wasserfreie Oxalsäure und aus ihrer Analogie mit den angeführten Verbindungen. Die krystallisirte Oxalsäure entspricht den Hydraten $FeO_2,2HO + FeO,HO$.

3) *NO_3 ist einbasisch.*

$2(NO_3 + CO) + NO_3,HO$ *Trinitroform, sogenanntes.* (von Schischkoff; dies. Journ. 84, 239.)

$2NO_3$ sind je mit 1 CO neutralisirt.

$1NO_3$ mit HO verbunden.

Es ist daher eine einatomige Säure.

HO lässt sich durch MO ersetzen.

Beim Erwärmen mit rauchender NO_5 und Vitriolöl bildet sich *Quadrinitroform*, in welchem HO durch NO_5 ersetzt ist, also: $2(NO_3 + CO),(NO_3 + NO_5) = (C_2N_4O_{16}$ = *Quadrinitroform.* Hier sieht man, dass $2(NO_4) = (NO_3 + NO_5)$ ist, und diess erklärt die Zersetzung von NO_4 in NO_3 und NO_5 durch HO.

$2(NO_3 + CO)NO_3,HO$ entsteht aus *Trinitroacetonitril* (siehe unten).

4) *CO ist als Oxyd bald Säure bald Base.*

Es sättigt 1 At. Säure die einbasisch ist und 1 At. einsäuriges Oxyd. NO sättigt CO.

Digitized by Google

$(3CO + 3NO) + CO,HO$ oder $3(CO,NO) + CO,HO$
= *Binitroacetonitril.* (Schischkoff's.)

Davon die Silberverbindung $3(CO,NO) + CO,AgO,HAd$ und die Ammoniakverbindung $3(CO,NO) + CO,HO,Ad$.

Diese Verbindung, das Binitroacetonitril, verbindet sich mit rauchender NO_5 zu Trinitroacetonitril = $3(CO,NO) + (CO,NO_5) = C_{12}N_4O_{12}$.

Die Verbindung $3(CO + NO),CO,HO,HAd$ oder das Binitroacetonitrilammoniak entsteht aus dem sogenannten *Trinitroacetonitril Schischkoff's*, durch Einwirkung von HS.

$3(CO + NO),(CO,NO_5) + 8HS = (3(CO + NO)CO,HO,HAd) + 3HO + 8S.$

HAd wird durch Reduction von NO_5 gebildet.

Die Verbindung $2(NO_3,CO)NO_3,HO,HAd$ entsteht bei Einwirkung von HO auf Trinitroacetonitril nach folgender Gleichung:

$$3(NO,CO)(CO,NO_5) + 4HO = 2(NO_3,CO)NO_3,HO,HAd + 2CO_2;$$

hier wird Reduction sowohl von NO_5 als HO durch CO und NO bewirkt.

Wirkt ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd ein, so erfolgt dieselbe Zersetzung, aber mit dem sogenannten Trinitroformammoniak verbindet sich noch HgAd,HO zu

$2(NO_3,CO)NO_3HO,HAd + HgAd,HO$
$= C_2H_5H_7O_{13}$, doppelt $= C_4N_{10}H_{14}O_{26}Ag_2$.

Auch hierbei wurden $2CO_2$ gebildet, aber vom Ammoniak aufgenommen, daher die Verbindung von Schischkoff auch als ein Derivat von C_4 von Acetonitril betrachtet wird. In Gmelin's Handbuch findet sich

$(C_4N(NO_4)_3)2(NH_3Ag)O_2 + 2(NO_5NH_4O)$.

In meinen früheren Abhandlungen habe ich erwähnt, dass die Cyanverbindungen sich als *substituirte geschichtete Kohlenoxyde* betrachten lassen. Man betrachte die Formeln welche hier folgen:

$$HCy = CN + CH,$$
$$CyO,HO = CN + CO,HO;$$

also hat man auch

Digitized by Google

$$CN + CHg + HgCl = HgCy + HgCl;$$
$$CN + CAg + AgO = AgCy + AgO;$$
$$2(CN + CAg) + AgO,NO_5 = 2AgCy + AgO,NO_5 \text{ etc.}$$

und vergleiche sie mit folgenden:

$$(NO + CO)(CO,HO) + CN + CH,$$

welches die Elemente der Knallsäure sind, $C_4N_2H_2O_4$, *so wären diess geschichtete homologe Oxyde.*

NO + CO neutral; CO,HO Säure; CN + CH, worin H durch M ersetzbar. Hier wäre erklärlich, dass in

$$\left.\begin{matrix} NO + CO,CO,AgO\ (1) \\ + CN + CAg\ (2) \end{matrix}\right\} = \text{Knallsilber}$$

AgO (1) mit NaCl zersetzt wird, nicht aber CN + CAg und dass HCl auch CN + CAg zersetzt, sofern wohl AgO durch NaCl, nicht aber CyAg durch NaCl, wohl aber durch HCl zersetzbar ist.

Ich bediene mich öfters des Ausdrucks *geschichteter Verbindungen.* Sie entstehen, wenn z. B. eine Verbindung die 4C enthält, durch einen andern Körper zersetzt wird, dessen Bestandtheile bei der Zersetzung homologe Verbindungen bilden. Diese homologen Verbindungen haben vielleicht dieselbe Stellung wie die 4C in der ursprünglichen Verbindung, äussern aber jede für sich ihr chemisches Verhalten.

In obiger Verbindung sind 6 Paare.

Man kann eine Figur aus 6 gleichförmigen Gestalten bilden, sie mögen roth, grün, schwer oder leicht sein.

Ist aber jeder Theil eine chemische Verbindung, so äussert sie sich auch so als Theil, unter Umständen, wo die homologen Glieder selbst aufeinander oder Reagentien einwirken, die eines oder mehrere der Glieder entziehen oder zersetzen, so wie in dem Verhalten der obigen Silberverbindung angedeutet ist.

Betrachtet man die obige Formel der Knallsäure, so erklärt sich *die Bildung von Harnstoff und Schwefelcyanammonium* bei Einwirkung von HS auf *Knallkupferammoniak.*

$$NO,CO,COHO,HAd + CN + CCu + 3HS + HAd =$$
$$= \underbrace{CN + CS,HS,HAd}_{\text{Schwefelcyanammonium}} + \underbrace{2COAd}_{\text{Harnstoff}} + 2HO.$$

Der Harnstoff entsteht aus 2CO.

Digitized by Google

Ferner die Bildung von Chlorpikrin, Chlorcyan und HgCl durch Zersetzung von *Knallquecksilber* mit Cl.

$$(NO,CO + CO,HgO + CN + CHg) + 6Cl$$
$$= NOCl_2 + COCl + CO_2 \text{ oder}$$
$$NO_2Cl + COCl + COCl = \text{Chlorpikrin}$$
$$+ (CN + CCl = \text{Chlorcyan}) + 2HgCl.$$

Ferner die Bildung der Fulminursäure.

$$\underbrace{2(NO,CO + CO,HgO + CN + CHg)}_{\text{Knallsaures HgO}} =$$
$$= \underbrace{(2(NO + CO + CH) + CN + CO,HO)}_{\text{Fulminursäure}}$$
$$+ (CN + CO,HO).$$

Waren in der Knallsäure die Oxyde so angeordnet, dass CN + CH zusammengehörten, ebenso NO und CO, so ist unter den Umständen, unter denen sich die Fulminursäure bildet, eine andere Anordnung eingetreten, als wie wenn die Knallsäure NO,CO,CO,CH + CN + CO,HO gewesen wäre.

Tritt aus 2mal diesem Atomencomplex, worin CO + CH sich verhält wie CN + CH, CN + CO,HO = 1 At. Cyansäure aus, so bleibt die Fulminursäure als Rest. Man kann also sagen, die *Factoren des Complexes von* NO,CO,COCN + CH,HO *sind in der Knallsäure weder als* CN + CH, *noch als* CO + CH oder CN + CO *angeordnet, sondern zerstreut, aber sie wirken, je nach dem Reactionsmittel bald als* CN + CH, CO + CH und CN + CO,HO.

Aus der Fulminursäure entsteht durch Einwirkung einer Mischung von rauchender NO_5 und Schwefelsäure das Trinitroacetonitril von dem schon oben die Rede war.

$$C_6H_3N_3O_6 + 2(NO_5,HO) = C_4H_4O_{12} +$$
$$2CO_2HAd.2HO. \quad \text{Schischkoff.}$$

Wirkt auf 2(NO + CO,CH) + CN + CO,HO die Salpetersäure und Schwefelsäure ein, so zersetzt sich gleichzeitig CN + CO,HO = Cyansäure in $2CO_2$ und HAd und der Rest, 2(NO + CO + CH), der dann mit $2NO_5$ $3(NO,CO)CO,NO_5$ das Trinitroacetonitril + 2HO giebt.

Digitized by Google

5) NO *verhält sich wie eine Säure.*

O. Löwe's Verbindungen. (Chem. Centralbl. 1865, p. 948.)

a) Sogenanntes Eisennitrosulfocarbonat,

sein $Fe_1\left\{\begin{matrix}S\\(NO_2)_3\end{matrix}\right\}CS_2$ ist $FeS,CS_2 + 3(FeO,NO)$.

b) Sogenanntes Eisennitrosulfocarbonat,

sein $Fe_4\left\{\begin{matrix}S\\(NO_2)_3\end{matrix}\right\}SbS_5$ ist $FeS,SbS_5 + (3FeO,NO)$.

c) Nitroprussidsäure und Metalle,

gewöhnliche Formel $Fe_2H_2Cy_5NO_2$

$Fe_2M_2Cy_5NO_2$

giebt aufgelöst für die Säure	für die Nitroprussidmetalle
CN + CH	CN + CM
CN + CH	CN + CM
CN + CFe	CN + CFe
CN + CFe	CN + CFe
CN + CO,NO	CN + CO,NO

Die Existenz einer Verbindung CN + CO,NO erscheint also wahrscheinlich und wird vielleicht erhalten nach der Gleichung

$$(CN + CK) + NO_3 = (CN + CO,NO) + KO.$$

Angesichts der Formeln unter S erhalten auch die vorhergehenden ihre analogen, und wenn sie nicht einfacher sind, so möchten sie doch wohl den chemischen Charakter dieser Verbindungen besser ausdrücken. Aus dem vorhergehenden möchten einige Schlüsse auf die Natur von CO und NO gewagt werden können. Im Momente ihres Entstehens ehe sie Gasform angenommen haben, d. h. sich mit Wärme verbunden haben, vereinigen sie sich mit einander, mit CO_2, NO_3 wohl auch mit NO_2. Haben sie aber einmal Gasgestalt angenommen, so vereinigen sie sich nicht unter gewöhnlichen Umständen. Die gegenseitige Affinität ist zu gering, um durch Ueberwindung ihrer Elasticitäten die Wärme abscheiden zu können. (So besteht auch die wässerige Lösung von $CO_2,KO + CO_2,HO$ nicht in der Kochhitze.)

Andererseits giebt das Vorstehende vielleicht auch eine

Digitized by Google

Idee über die Beschaffenheit einfacher sogenannter Nitro- und Cyanverbindungen. Letztere erscheinen als geschichtete substituirte Kohlenoxyde. Nur für die Cyanverbindungen M_2Cy_3 ergiebt sich $(CN_2 + MC_2) + MC_2 + CN$, welche Schreibart weder einfach ist, noch ein besonderes Verhalten ausdrückt. Indessen hat C_2N Aehnlichkeit mit Acetylen C_2H oder $CH + C(C_2H)$ und auch letzteres scheint ja Verbindungen z. B. AgC_2 (oder $x(AgC_2) + AgO$) oder $(AgC_2 + C_2H)$ zu geben.

LX.

Ueber die durch die flüssigen Kohlenwasserstoffe und andern kohlenwasserstoffreichen Materien bewirkte Beschleunigung der Oxydation des wasserfreien Weingeistes und der damit verknüpften Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.

Von

Prof. C. F. Schönbein.

In einer früheren Mittheilung wurde angegeben, dass ähnlich dem Aether, Methyl- und Amylalkohol auch der wasserfreie Weingeist mit beleuchtetem Sauerstoffgas Wasserstoffsuperoxyd erzeuge, jedoch ungleich langsamer, als diess die drei erstgenannten Flüssigkeiten thun. In derselben Abhandlung ist die weitere Angabe enthalten, dass unter den gleichen Umständen alle flüssigen Kohlenwasserstoffe in der Weise Sauerstoff aufnehmen, dass ein Theil des verschluckten Gases oxydirende Wirkungen hervorbringe, ein anderer Theil aber im beweglichen Zustande verbleibe, d. h. aus den erwähnten Flüssigkeiten auf andere Substanzen z. B unter der Mitwirkung der Blutkörperchen auf das im Weingeist gelöste Guajak oder ohne irgend eine Vermittelung auf SO_2 u. s. w. sich übertragen lasse, wobei noch bemerkt wurde, dass ohne die Anwesenheit von Wasser dergleichen Kohlenwasserstoffe kein Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen vermöchten.

Mehrere Gründe liessen mich vermuthen, dass die Anwesenheit besagter Kohlenwasserstoffe im wasserfreien Wein

Digitized by Google

geiste, die Oxydation dieses Alkohols und damit auch die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beschleunigen werde, was in der That der Fall ist, wie aus den nachstehenden Angaben erhellen wird.

Wurde ein Gemisch von 75 Grammen wasserfreien Weingeistes und 25 Grammen reinsten Terpentinöles in einer zweilitergrossen lufthaltigen Flasche unter häufigem Schütteln der Einwirkung kräftigen Sonnenlichtes ausgesetzt, so konnte man darin mittelst Chromsäurelösung schon nach wenigen Tagen deutlichst HO_2 nachweisen und liess man die besonnete Luft eine Woche lang auf den camphenhaltigen Weingeist einwirken, so erwies sich derselbe so stark HO_2-haltig, dass er durch die besagte Säurelösung tief lasurblau gefärbt wurde. Schied man mittelst Wassers das Terpentinöl aus dem Gemische ab, so enthielt das Camphen zwar noch eine merkliche Menge übertragbaren Sauerstoffes, wie ich mich hiervon mit Hülfe der von mir früher angegebenen Reagentien leicht überzeugen konnte, aber keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd, welches mit dem Weingeist zum Wasser ging. Da unter sonst gleichen Umständen der reine Weingeist Monate lang mit beleuchteter Luft in Berührung stehen muss, damit er durch Chromsäurelösung eben so tief gebläuet werde, als der camphenhaltige Alkohol, welcher nur wenige Tage hindurch der Einwirkung der besonneten Luft ausgesetzt gewesen, so erhellt hieraus, dass die Anwesenheit des Terpentinöles im wasserfreien Weingeiste die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes in auffallendster Weise beschleunige. Da das genannte Oel ohne die Gegenwart von Wasser kein HO_2 zu erzeugen vermag, so darf man wohl annehmen, dass das im camphenhaltigen Alkohol auftretende Superoxyd vom Weingeist und von atmosphärischem Sauerstoff abstamme, weshalb es sich nun fragt, in welcher Weise das Terpentinöl die Oxydation des Weingeistes, beziehungsweise die HO_2-Bildung beschleunige.

Die Thatsache, dass ein Theil des vom Terpentinöl aufgenommenen Sauerstoffes in einem übertragbaren Zustande sich befindet, möchte zunächst vermuthen lassen, dass die in Frage stehende Beschleunigung der HO_2-Bildung auf dem Abtreten solchen beweglichen Sauerstoffes an den Weingeist

Digitized by Google

beruhe, d. h. darauf, dass das Camphen den von ihm der Luft entnommenen Sauerstoff theilweise dem beigemischten Alkohol eben so überlasse, wie das Stickoxyd den von ihm der Atmosphäre entzogenen Sauerstoff an die schweflige Säure abgiebt, um sie zu SO_3 zu oxydiren. Wäre diese Vermuthung gegründet, so müsste O-haltiges Terpentinöl für sich allein mit dem Weingeiste Wasserstoffsuperoxyd erzeugen, was in der That auch geschieht, obwohl diese HO_2-Bildung in sehr langsamer Weise erfolgt, wie man daraus abnehmen kann, dass in einem Gemisch aus drei Theilen wasserfreien Weingeistes und einem Theile Terpentinöles bestehend, welches volle 5 p.C. übertragbaren Sauerstoffes enthielt und daher mit wässriger schwefliger Säure vermischt in Folge der unter diesen Umständen stattfindenden Bildung von SO_3 sich ziemlich stark erhitzte, erst nach mehreren Wochen mittelst Chromsäurelösung Spuren von Wasserstoffsuperoxyd erkennen liess. Da nach obigen Angaben ein gleiches aus wasserfreiem Weingeist und vollkommen sauerstofffreiem Terpentinöl bestehendes Gemisch, nachdem es nur eine Woche lang mit stark beleuchteter Luft in Berührung gestanden hatte, schon so reich an HO_2 sich erwies, dass es durch gelöste Chromsäure tief gebläuet wurde, so darf man aus diesen beiden Thatsachen wohl schliessen, dass das Terpentinöl noch auf eine andere Weise als durch die Abtretung seines beweglichen Sauerstoffes an den Weingeist die fragliche Bildung des Wasserstoffsuperoxydes beschleunige und zwar muss man, wie mir scheint, annehmen, dass gerade diese andere Wirkungsweise die Hauptursache der in Rede stehenden Beschleunigung sei.

Wie schon anderwärts von mir angegeben worden, nimmt das Terpentinöl den besonneten Sauerstoff ziemlich rasch in der Weise auf, dass ein Theil des Letztern zur Bildung von Harzen, Ameisensäure u. s. w. verwendet wird, während ein anderer Theil des verschluckten Gases mit unzersetztem Camphen zu einer dem Wasserstoffsuperoxyd analogen Verbindung zusammentritt, welche Vorgänge nach meiner Betrachtungsweise auf dem durch das Terpentinöl und Sonnenlicht bewirkten Auseinandergehen des neutralen Sauerstof in Θ und Θ beruhen.

Digitized by Google

Da nun erfahrungsgemäss das genannte Camphen ungleich rascher als der Weingeist den beleuchteten Sauerstoff aufnimmt, so muss ich meiner Hypothese gemäss annehmen, dass das Terpentinöl auch ungleich stärker polarisirend auf den neutralen Sauerstoff einwirke, als diess der Weingeist thut und eben hierin der nächste Grund liege, weshalb das besagte Camphen die Oxydation des mit ihm vermischten Alkoholes, und somit auch die hievon abhängige HO_2-Bildung beschleunige. Ich denke mir nämlich die Sache so: der durch das Terpentinöl polarisirte Sauerstoff, d. h. das aus dem atmosphärischen O hervorgehende Θ und Θ, welche beide man selbstverständlich im Augenblicke ihres Auftretens als noch chemisch ungebunden sich zu denken hat, theilt sich zwischen dem vorhandenen Camphen und Weingeiste, wodurch einerseits Harze, Säuren u. s. w., anderseits Θ-haltige Verbindungen erzeugt werden und zwar was die Letztern betrifft, auf Seite des Terpentinöles ein Camphenantozonid, auf derjenigen des Weingeistes das Wasserstoffsuperoxyd.

Dass der durch einen oxydirbaren Körper chemisch erregte Sauerstoff zwischen der erregenden Materie und einer ihr beigegebenen Substanz sich theilen könne, zeigt das durch den Phosphor hervorgerufene Ozon. Schüttelt man in einer verschlossenen Flasche atmosphärische Luft mit warmem Wasser und geschmolzenem Phosphor zusammen, so wird alles unter diesen Umständen auftretende Ozon sofort zur Oxydation des vorhandenen Phosphors verwendet, fügt man aber dem Wasser Indigolösung zu, so nimmt auch der Farbstoff ozonisirten Sauerstoff auf, wodurch er zu Isatin oxydirt d. h. entbläuet wird, welche Wirkung bekanntlich der gewöhnliche Sauerstoff nicht hervorzubringen vermag.

Ebenso theilt sich meinen neulichen Angaben gemäss das bei der Behandlung des Terpentinöles mit Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff auftretende Θ zwischen Oel und Wasser so, dass in Folge hievon wie ein Camphenantozonid so auch Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, welche letztere Verbindung weder der neutrale Sauerstoff noch das Ozon mit dem Wasser zu erzeugen vermag.

Digitized by Google

Obwohl ich über den Gegenstand noch keine Versuche angestellt habe, so ist es für mich doch sehr wahrscheinlich, dass weingeisthaltiges Terpentinöl unter sonst gleichen Umständen weniger Sauerstoff aufnimmt, als diess das reine Oel thun würde, mit andern Worten, dass die Oxydation des Weingeistes auf Kosten derjenigen des Terpentinöles beschleunigt werde, wie sicherlich in dem vorhin erwähnten Falle die Oxydation des Indigos diejenige des Phosphors beeinträchtigen muss.

Da ausser dem Terpentinöl auch die übrigen Camphene und sonstigen flüssigen Kohlenwasserstoffe ungleich rascher als der wasserfreie Weingeist den beleuchteten Sauerstoff aufnehmen, so lag die Vermuthung nahe, dass sie ähnlich dem Terpentinöl die Oxydation des Weingeistes und daher auch die damit verknüpfte HO_2-Bildung zu beschleunigen vermögen, welche Wirkung sie in der That auch hervorbringen. Ein Gemisch von vierzig Grammen wasserfreiem Weingeist und zehn Grammen Petroleum in einer lufthaltigen halblitergrossen Flasche unter häufigem Schütteln der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, zeigt sich schon nach wenigen Tagen so HO_2-haltig, dass es durch Chromsäurelösung deutlichst gebläuet wurde und liess man auf den petroleumhaltigen Weingeist die beleuchtete Luft eine Woche lang einwirken, so färbte er sich mit der genannten Säure tief lasurblau. Beim Vermischen desselben mit Wasser ging ebenfalls alles vorhandene HO_2 nebst dem Alkohol an jene Flüssigkeit über, während das abgeschiedene Petroleum noch Θ enthielt, wie daraus erhellte, dass die Flüssigkeit durch Chromsäure nicht im Mindesten gebläuet wurde, wohl aber mit Hülfe der Blutkörperchen die Guajaktinctur tiefblau zu färben vermochte. Ganz ähnliche Ergebnisse wurden mit wachholderölhaltigem Weingeist erhalten. Mit andern als den genannten flüssigen Kohlenwasserstoffen habe ich noch keine Versuche angestellt, es lässt sich jedoch kaum daran zweifeln, dass bezüglich der besprochenen Wirksamkeit sie alle dem Terpentinöl und Petroleum gleichen werden, wie die oben erwähnten Thatsachen es überhaupt wahrscheinlich machen, dass noch viele andere kohlenwasserstoffreiche Materien die Oxydation des Wein-

Digitized by Google

geistes und die dadurch bedingte HO_2-Bildung beschleunigen werden.

Von einigen Harzen und dem gewöhnlichen Kampfer habe ich mich bereits durch Versuche überzeugt, dass sie in augenfälligster Weise diese Wirkung hervorbringen, wie diess die nachstehenden Angaben zeigen werden. Eine Lösung von zwei Grammen Resina alba in zwanzig Grammen wasserfreiem Weingeist in einer lufthaltigen halblitergrossen Flasche unter häufigem Schütteln eine Woche lang der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, erwies sich so HO_2-haltig, dass sie durch Chromsäurelösung ziemlich tief lasurblau gefärbt wurde, und in ganz ähnlicher Weise verhielt sich eine gleich beumständete Lösung des Mastix und Kampfers, obwohl letzterer etwas schwächer wirkt als die genannten Harze, welche Thatsachen eine frühere Angabe über das Verhalten der in Weingeist gelösten harzigen Materien zum atmosphärischen Sauerstoff zu vervollständigen und zu berichtigen geeignet sind.

Der Einfluss, welchen das Terpentinöl, Petroleum u. s. w. auf das Verhalten des wasserfreien Weingeistes zum Sauerstoff ausüben, lässt vermuthen, dass es noch viele andere als die erwähnten Fälle gebe, wo die Anwesenheit einer sauerstoffgierigen Materie auf die Oxydation einer andern damit in Berührung stehenden Substanz beschleunigend einwirkt und es bedarf wohl kaum der ausdrücklichen Bemerkung, dass die Ermittelung derartiger Thatsachen für die Theorie der Oxydation von Bedeutung sein müssten. Ueberhaupt dürften die in meinen letzten Mittheilungen gemachten Angaben den thatsächlichen Beweis liefern, dass wir noch ziemlich weit davon entfernt sind, den wichtigsten und häufigsten aller chemischen Vorgänge: die langsame durch den atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligte Oxydation organischer Materien vollständig zu kennen. Ich wenigstens bin der Ansicht, dass auf diesem Gebiete chemischer Forschung noch Vieles gefunden werden muss, ehe wir im Stande sein werden, eine genügende Theorie der Oxydation zu begründen, wozu selbstverständlich vor Allem eine vollständige Kenntniss aller der Umstände erforderlich ist, welche auf diesen Vorgang

Digitized by Google

einen mittel- oder unmittelbaren Bezug haben. Bis jetzt scheint jedoch der wissenschaftliche Werth derartiger Untersuchungen noch nicht so hoch angeschlagen zu werden, als der Gegenstand es nach meinem Dafürhalten verdiente, und dass sich hoffen liesse, es werde dieses Feld der Forschung sobald von Vielen betreten werden. Die dermaligen Bestrebungen sind mehr auf möglichste Vervielfältigung neuer Verbindungen und deren Einreihung in das typische Fachwerk als auf die Erweiterung des Verständnisses allgemeiner, einfacher und längst bekannter Thatsachen gerichtet, weshalb man sich auch nicht wundern darf, wenn Erscheinungen, welche ausserhalb des Gesichtskreises der heutigen Chemiker liegen, wenig oder gar nicht beachtet werden, obwohl sicherlich die Zeit kommen wird, wo dieselben Gegenstand allgemeiner Aufmerksamkeit sein und zum Weiterbau der Wissenschaft ihre Verwendung finden werden.

Ich kann nicht umhin, schliesslich noch auf einen von Liebig schon längst ausgesprochenen Satz hinzuweisen, welchem gemäss ein im Zustande der Thätigkeit begriffener Körper eine Wirkung auf einen andern Körper hervorbringt, die darin besteht, dass dieser zweite Körper sich verhält als ob er ein Theil oder Bestandtheil des Erstern wäre, falls der zweite Körper Verbindungen einzugehen oder Umsetzungen zu erleiden vermag, ähnlich denen des ersten Körpers.

Eine Reihe der von mir in älterer und neuerer Zeit ermittelten, die langsame Oxydation unorganischer und organischer Materien betreffenden Thatsachen sind so, dass sie im Einklange mit dem Liebig'schen Satze stehen. Wie meine Versuche gezeigt haben, vermag z. B. das Terpentinöl für sich allein Sauerstoff aufzunehmen, um damit einerseits Harze u. s. w., anderseits aber auch eine Verbindung zu bilden, welche in wesentlichen Beziehungen dem Wasserstoffsuperoxyd analog, d. h. in welcher das Wasser durch das Terpentinöl vertreten ist. Setzt man das reine Terpentinöl in Berührung mit Wasser der Einwirkung des Sauerstoffes aus, so finden unter diesen Umständen zwar immer noch die vorhin bezeichneten Vorgänge statt, es nimmt aber überdiess auch das Wasser noch Sauerstoff auf, um Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, aus welchen

Digitized by Google

Thatsachen erhellt, dass das dem Oele beigegebene Wasser dem Sauerstoffe gegenüber gerade so sich verhält, als ob es ein Theil des Camphens selbst wäre. Und Fälle ganz ähnlicher Art habe ich in neuester Zeit eine ziemlich grosse Anzahl aufgefunden.

In die gleiche Kathegorie von Thatsachen fallen auch die in der voranstehenden Mittheilung gemachten Angaben über die Beschleunigung der Oxydation des wasserfreien Weingeistes und der hievon abhängigen HO_2-Bildung, welche durch die Anwesenheit des Terpentinöles, Petroleums, Mastix u. s. w. bewerkstelligt wird.

Die Ansichten, welche mich bei meinen Untersuchungen über die langsame Oxydation der Körper und zur Ermittelung der angedeuteten Thatsachen geleitet haben, nämlich die Annahme der chemischen Polarisirbarkeit oder Spaltbarkeit des gewöhnlichen Sauerstoffes durch gewichtige Agentien, stehen zwar zu dem erwähnten Liebig'schen Satze in keiner unmittelbaren Beziehung, welcher Umstand jedoch nach meinem Dafürhalten weder zu Ungunsten meiner Hypothese gedeutet werden, noch die Richtigkeit des besagten Satzes in Frage stellen kann, falls man den Sinn des Ausdruckes „ein in Thätigkeit begriffener Körper" nicht in zu enge Grenzen einschliesst.

LXI.

Ueber die Einwirkung reducirender Körper auf Salpetersäure und ihre Salze.

Von

A. Terreil.

(Compt. rend. t. 63, p. 970.)

Bekanntlich reduciren gewisse Metalle die salpetersauren Salze zu salpetrigsauren, und Schönbein hat gezeigt, dass diese Reduction auch bei gewöhnlicher Temperatur in Lösungen der Salze vor sich geht. Andererseits verwandeln einige Reductionsmittel die Salpetersäure und ihre Salze in Ammoniak oder Ammoniaksalze. Als Beispiel dieser Um-

Digitized by Google

wandlung führt man die Reaction des Wasserstoff in statu nascendi auf Salpetersäure nach folgender Gleichung an:

$$NO_5 + 8H = 5HO + NH_3.$$

Diese Reaction ist richtig, was das Endresultat anbetrifft, aber sie ist nicht so einfach, wie sie auf den ersten Anblick scheint.

Ich habe mich überzeugt, dass reducirende Körper, wie nascirender Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure oder deren Salze, die Salpetersäure oder die salpetersauren Salze zuerst in salpetrige Säure oder salpetrigsaure Salze überführen, und dass die Umbildung in Ammoniak oder Ammoniaksalze erst dann, aber sehr langsam erfolgt. Ich habe nachgewiesen, dass 1 Cgrm. salpetersaures Kali, das in angesäuertem Wasser mit Zink zusammengebracht wird, nach zwölfstündiger Einwirkung noch nicht vollständig im Ammoniaksalz umgewandelt wird, denn die Flüssigkeit entfärbt noch einige Tropfen einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali.

Diese Reaction gestattet Anwendung bei der Analyse.

Wenn man angesäuertes Wasser auf Zink wirken lässt, und dazu eine Spur eines salpetersauren Salzes oder einen Tropfen von Salpetersäure bringt und die Flüssigkeit nach einigen Minuten abgiesst, so findet man, dass sie eine grosse Quantität von übermangansaurem Kali entfärbt, und durch die Analyse lässt sich freie salpetrige Säure oder salpetrigsaures Salz nachweisen.

Diese Erscheinung zeigt sich nicht, wenn man weder ein Nitrat noch Salpetersäure hinzufügt.

Sie zeigt, dass man bei der Titrirung von Eisen mit übermangansaurem Kali grosse Fehler begehen kann, wenn man nicht vor der Reduction des Eisenoxyds mit Zink oder einem schwefligsauren Salz, alle Spuren von Salpetersäure zerstört. Ich habe mich überzeugt, dass sehr kleine Mengen von Salpetersäure schon bedeutende Fehler bei dieser Bestimmung verursachen. Chlorsaure Salze oder Chlorsäure geben unter denselben Umständen nicht die geringste Entfärbung des übermangansauren Kali. Die Anwendung dieser letzteren oxydirenden Mittel muss daher bei der Titrirung des Eisens vorgezogen werden.

Digitized by Google

Ich glaube, dass man diese Reaction, ihrer Empfindlichkeit halber, zur Aufsuchung von Nitraten in irgend einer Flüssigkeit anwenden kann, da ich gezeigt habe, dass Wässer, die nur Spuren von salpetersauren Salzen enthalten übermangansaures Kali in verdünnter Lösung entfärben, nachdem man sie mit reiner, verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Zink in Berührung gestellt hatte. Unter denselben Umständen giebt destillirtes Wasser keine Entfärbung.

Die vorstehenden Versuche veranlassten mich, die Einwirkung des übermangansauren Kalis auf die Stickstoffoxyde zu untersuchen, wobei ich fand, dass dieses Reagens Stickstoffoxyd vollständig verschluckt, indem es sich in salpetersaures Kali und Mangansuperoxyd zersetzt.

Auch die salpetrige Säure und die Untersalpetersäure werden in Salpetersäure übergeführt; nur das Stickstoffoxydul widersteht der oxydirenden Einwirkung des übermangansauren Kalis. Aus diesen Beobachtungen ziehe ich folgende Schlüsse:

1) Bei Gegenwart von nascirendem Wasserstoff und anderen reducirenden Körpern wandeln sich die Salpetersäure und ihre Salze zuerst in salpetrige Säure oder in salpetrigsaure Salze um, ehe sie in Ammoniak und Ammoniaksalze übergehen.

2) In Folge der entstandenen freien oder gebundenen salpetrigen Säure, entfärben die Reductionsflüssigkeiten das übermangansaure Kali.

3) Bei der Eisentitrirung durch Chamäleon wird die Anwesenheit von Salpetersäure oder ihrer Salze eine sehr grosse Fehlerquelle. Chlorsaure Salze sind ohne Einwirkung auf das Chamäleon.

Die angegebene Reaction giebt eine sehr empfindliche Methode zur Erkennung der Salpetersäure und deren Salzen.

5) Chamäleonlösung absorbirt Stickoxyd vollständig, indem sie es in salpetrige Säure umwandelt; sie oxydirt die Untersalpetersäure und die salpetrige Säure, ist aber ohne Wirkung auf Stickstoffoxydul.

Digitized by Google

LXII.

Ueber die unterjodige Säure und ihre Verbindungen mit den Kohlenwasserstoffen.

Von

E. Lippmann.

(Compt. rend. t. 63, p. 968.)

Die Einwirkung der wasserfreien unterchlorigen Säure auf organische Körper ist von Schützenberger untersucht worden. Indem er prüfte, wie sich diese Säure gegen die anderen wasserfreien Säuren verhält, fand er, dass sich durch Doppelzersetzung gemischte Anhydride bildeten, wie z. B. das Chloracetat. Ich habe mit ihm gezeigt, dass dieses Chloracetat sich direct mit den nicht saturirten Kohlenwasserstoffen, z. B. mit dem Aethylen verbindet, und damit das essigchlorwasserstoffsaure Glykol bildet.

Es war mir interessant, die Einwirkung der wasserfreien unterchlorigen Säure auf Kohlenwasserstoffe zu untersuchen und diess um so mehr, da man noch keine analogen Fälle beobachtet hat. Carius sagt in seiner Arbeit über wässrige unterchlorige Säure, dass die Kohlenwasserstoffe heftig durch dieselbe angegriffen, und dass sie durch die wasserfreie Säure verkohlt wurden.

Das gefahrvolle Umgehen mit grossen Quantitäten wasserfreier unterchloriger Säure hat mich bestimmt, die Bildung der unterjodigen Säure zu untersuchen.

Ich will zuerst die Bildung des Hydrats der Säure und seine Vereinigung mit dem Amylen beschreiben. Jod wirkt bei Gegenwart von Wasser auf Quecksilberoxyd nicht ein, aber es verschwindet augenblicklich, wenn man Amylen zufügt und das Gefäss umschüttelt unter Bildung von Quecksilberjodür. Zu gleicher Zeit bildet sich unterjodige Säure, welche sich direct mit dem Amylen zu einem Jodhydrin verbindet, das schwerer als Wasser ist, und bei der Destillation sich zersetzt. Behandelt man dieses Jodhydrin mit essigsaurem Silberoxyd, so entsteht Essigsäure, Silberjodür und Amylenoxyd, das zwischen 95 und 100° siedet. Wenn man

Digitized by Google

Jod, Quecksilberoxyd und Amylen in absoluten Alkohol einträgt, so verschwindet das Jod unter Bildung von Quecksilberjodür und eine jodhaltige Verbindung findet sich in der Lösung. Diese Verbindung ist in unserem Falle ein Gemenge von verschiedenen Jodhydrinen, die nur im luftleeren Raume destillirt werden können. Auf diese Weise habe ich ein Jodhydrin erhalten, dessen Analyse folgende Zahlen gab:

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_5H_{10}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O,$$

	Ber.	Gef.	
C =	46,1	46,0	46,2
H =	8,0	8,3	8,4
J =	40,7	41,0	—
O =	5,1	—	—
	99,9		

Eine zweite, nicht destillirte Portion gab mit essigsaurem Silberoxyd ein Gemenge von essigsauren Salzen und Amylenoxyd, das ich durch fractionirte Destillation trennen konnte. Bei 150° destillirt ein Product, dessen Analyse folgende Zahlen giebt:

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_5H_{10}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2 \quad C_2H_3O$$

	Ber.	Gef.
C =	68,8	68,4
H =	11,4	11,7

Bei 165° destillirt die Hauptmasse über, deren Analyse folgende Zahlen gab:

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_5H_{10}\end{matrix}\right\}O_2 \quad C_2H_3O$$

	Ber.	Gef.
C =	62,0	61,9
H =	10,3	10,4

Diess Product wurde mit Jodwasserstoffsäure bei 150° behandelt. Es bildete sich Jodäthyl und Jodamyl, was beweist, dass Aethyl in dieser Verbindung enthalten ist,

Wenn Jod mit Quecksilberoxyd und Alkohol zusammengebracht wird, so bildet sich sehr langsam Quecksilberjodür und jodsaures Quecksilberoxyd. Nur in dem Falle, wo die

Digitized by Google

unterjodige Säure sogleich fixirt werden kann, bildet sich kein jodsaures Salz.

Wenn man Jod in Chloroform bei Gegenwart von Quecksilberoxyd und Amylen auflöst, bildet sich eine Verbindung von Amylen mit unterjodiger Säure. Diess Product ist ein sehr schweres Oel, welches sich schon unter 100° gänzlich zersetzt; mit essigsaurem Silberoxyd behandelt, giebt es eine essigsaure Verbindung, die bei 130° siedet und die wahrscheinlich ein Derivat vom Amyl- oder Diamylglycerin ist.

LXIII.

Ueber einige Eigenschaften des Schwefelchlorürs.

Von

Chevrier.

(Compt. rend. t. 63, p. 1003.)

1) Wirkung des Phosphors auf Schwefelchlorür.

Wöhler zeigte, dass durch Einwirkung von Phosphor auf Schwefelchlorür bei höherer Temperatur sich ein Gemenge von Phosphorsulfochlorid, PCl_3S *) und Phosphorchlorür, PCl_3 bildet. Dieser letzte Körper rührt offenbar von der Einwirkung des Phosphor auf gebildetes Chlorsulfür her, denn wie Wöhler selbst gefunden hat, wandelt der Phosphor bei Siedehitze das Phosphorsulfochlorid, PCl_3S in Phosphorchlorür und Phosphorsulfür um.

Unter gewissen Bedingungen, besonders wenn man Ueberschuss von Phosphor vermeidet, verhindert man fast gänzlich die Bildung von Phosphorchlorür, und man verwandelt dann fast das ganze Schwefelchlorür in Chlorsulfür. Es ist leicht auf diese Weise den Körper, der vielleicht einst eine sehr wichtige Rolle in der Chemie spielen wird, darzustellen.

In einen Ballon von 7—8 Liter Inhalt giesst man 3 Aeq. Schwefelchlorür, SCl, die man bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nachdem die Luft zum Theil aus dem Ballon aus-

*) P = 31; Cl = 35,5; S = 32.

Digitized by Google

getrieben ist, bringt man 1 Aeq. Phosphor in kleinen Stückchen dazu. Durch jeden Zusatz kommt die Flüssigkeit zum Sieden, aber die Grösse des Ballon verhindert, dass die Dämpfe, die sehr schwer sind, durch den Hals entweichen, den man überdiess mit einem Trichter unvollkommen verschliessen kann. Bei jedem Zusatz von Phosphor schwenkt man die Flüssigkeit um. Am Ende der Operation erhält man eine gelbe Flüssigkeit, die fast ausschliesslich aus Phosphorsulfochlorid besteht, in dem etwas Schwefel aufgelöst ist.

Man unterwirft sie der Destillation und stellt die kleine Menge, die unter 125°, dem Siedepunkt des Phosphorsulfochlorid, übergeht, bei Seite.

Ungeachtet mehrfachen Umgiessens der Flüssigkeit, habe ich nahezu zwei Drittel des Schwefels im Schwefelchlorür erhalten.

0,705 Grm. dieser Flüssigkeit der Einwirkung von rauchender Salpetersäure unterworfen, dann mit Chlorbaryum behandelt, gaben 0,961 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1318 Grm. Schwefel. Die Formel PCl_3S fordert 0,133 Grm. Schwefel. Die Reaction geht also nach folgendem Schema vor sich:

$$P + 3SCl = PCl_3S + 2S.$$

An einem Tage konnte ich nach dieser Weise $^1/_2$ Liter d. h. mehr als 800 Grm. Phosphorsulfochlorid darstellen.

2) Einwirkung des Arsen auf Schwefelchlorür.

Ich habe hierauf die Wirkung des Arsen auf Schwefelchlorür untersucht, um die dem Phosphorsulfochlorid entsprechende Arsenverbindung zu erhalten. Ich befolgte genau dieselbe Methode. Da die Reaction zwischen 3 Aeq. Schwefelchlorür und 1 Aeq. Arsen eben so lebhaft vor sich geht, so darf man auf einmal nur wenig des gepulverten Arsen in den Ballon schütten.

Am Ende der Operation hat man wiederum eine gelbliche Flüssigkeit, die beim Erkalten lange prismatische Nadeln von Schwefel absetzt, in deren Mitte man ziemlich grosse Oktaëder unterscheidet. Der prismatische Schwefel ist undurchsichtig, die Oktaëder dagegen sind sehr glänzend. Sie scheinen sich nur gegen Ende der Abkühlung zu bilden.

Digitized by Google

Der Versuch ist sehr leicht zu wiederholen und jedes Mal giebt er dieselbe gemischte Krystallisation. Pasteur beobachtete eine analoge Erscheinung bei der Darstellung von Schwefelkohlenstoff.

Bei 130° destillirt die Flüssigkeit, welche die Krystalle enthält, vollständig über: sie besteht aus Arsenchlorür, das durch Wasser sich gänzlich in arsenige Säure und Chlorwasserstoffsäure zerlegen lässt. Die Analyse bestätigte diess Resultat.

Ich wog den Schwefel, den ich bis zum Schmelzen erhitzt hatte und fand den ganzen Schwefel, welchen das angewandte Schwefelchlorür enthielt, wieder. Die Zersetzung geht daher nach folgender Gleichung vor sich:

$$As + 3SCl = AsCl_3 + 3S.$$

Wenn sie auch keine dem Phosphorsulfochlorid analoge Arsenverbindung liefert, so giebt sie doch eine Methode zur Darstellung von Arsenchlorür, die bequemer und schneller ausführbar als die directe ist.

LXIV.

Ueber die Wirkungen der Kohlenwasserstoffe auf einander.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. 68, p. 998 u. 1077.)

I.

Ich will in Nachstehendem die Theorie der gegenseitigen Vertretungen, die zwischen dem Wasserstoff, dem Aethylen (oder Acetylen) und dem Benzol in Kohlenwasserstoffen wie:

Benzol	$C_{12}H_4(H_2)$,
Styrolen	$C_{12}H_4[C_4H_2(H_2)]$,
Naphthalin	$C_{12}H_4[C_4H_2(C_4H_2)]$,
Phenyl	$C_{12}H_4[C_{12}H_4(H_2)]$,
Chrysen	$C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_{12}H_4)]$,
Anthracen	$C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_4H_2)]$

Digitized by Google

stattfinden, darlegen. Die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe auf pyrogenem Wege habe ich schon früher gezeigt.

Die directe Vertretung des freien Wasserstoffs durch freies Aethylen im Benzol (Bildung von Styrolen) und in dem Styrolen (Bildung von Naphthalin) habe ich schon gezeigt. Die Vertretung desselben Wasserstoffs durch freies Benzol im Benzol selbst, im Phenyl und im Styrolen erklärt die entsprechenden Bildungsweisen des Phenyl, Chrysen und des Anthracen. Die Vertretung des Aethylen oder vielmehr des Acetylen, durch Benzol im Naphthalin findet endlich statt bei der Bildung von Anthracen, und die des Aethylen durch Wasserstoff in dem Styrolen erzeugt das Benzol.

Alle diese Substitutionen gehen direct mit den freien Körpern unter dem Einfluss der Hitze vor sich.

Wir brauchen nur noch die Einwirkung des Aethylen auf Phenyl, Chrysen und Anthracen und die Reaction des freien Wasserstoff auf Chrysen, Naphthalin und Anthracen zu untersuchen.

I. Die Reactionen des Aethylens sind am bemerkenswerthesten, weil sie directe Vertretungen des Benzol zulassen.

1) Aethylen und Phenyl, $C_4H_4 + C_{12}H_4[C_{12}H_4(H_2)]$.

Ein Gemenge beider Kohlenwasserstoffe durch eine rothglühende Röhre geleitet, erzeugt einestheils Benzol und Styrolen (Substitution des Benzol durch Aethylen):

$$C_{12}H_4(C_{12}H_6) + C_4H_4 = C_{12}H_4(C_4H_4) + C_{12}H_6$$

und anderentheils in gleich beträchtlichem Maasse Anthracen und Wasserstoff (Substitution des Wasserstoffs durch Aethylen):

$$C_{12}H_4[(C_{12}H_4(H_2)] + C_4H_2(H_2) = C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_4H_2)] + 2H_2.$$

Ein Theil des Phenyl bleibt wie bei allen nachfolgenden Einwirkungen unzersetzt.

2) Aethylen und Chrysen, $C_4H_4 + C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_{12}H_4)]$.

Hier bildet sich als Hauptproduct durch Substitution des Benzol, das Anthracen,

$$C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_{12}H_4)] + C_4H_4 = C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_4H_2)] + C_{12}H_6,$$

und etwas Naphtalin,

$$C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_{12}H_4)] + 2C_4H_4 = C_{12}H_4[C_4H_2(C_4H_2)] + 2C_{12}H_6.$$

Diese letzte Bildung muss als Folge der ersten angesehen werden, wie oben gesagt worden ist.

Digitized by Google

3) Aethylen und Anthracen, $C_4H_4 + C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_4H_2)]$.

Hierbei findet Substitution des Benzol und Bildung einer grossen Quantität von Naphtalin statt:

$$C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_4H_2)] + C_4H_4 = C_{12}H_4[C_4H_2(C_4H_2)] + C_{12}H_6.$$

II. Die meisten Reactionen des Wasserstoffs sind weniger entschieden, als die des Aethylen. Ich habe z. B. gezeigt, dass Phenyl bei Gegenwart von Wasserstoff sich in Benzol und Chrysen zersetzt, ohne dass der Wasserstoff mitwirkt. Anders jedoch verhält er sich gegen das Styrolen und mehrere andere Kohlenwasserstoffe.

1) Wasserstoff und Chrysen, $H_2 + C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_{12}H_4)]$.

Es bildet sich eine grosse Quantität von Benzol und eine ansehnliche Menge von Phenyl. Das Phenyl entsteht durch Substitution des Wasserstoff an Stelle des Benzol (oder vielmehr des Restes $C_{12}H_4$):

$$C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_{12}H_4)] + 2H_2 = C_{12}H_4[C_{12}H_4(H_2)] + C_{12}H_6;$$

das Benzol rührt zum Theil von derselben Reaction her, zum Theil von der secundären Zersetzung des Phenyls in Benzol und Chrysen. Man begreift, dass das Endresultat dieser Reactionen fast dasselbe ist, als umgekehrt das der Einwirkung der Rothglühhitze auf Benzol, wobei sich identische Kohlenwasserstoffe erzeugen. In einem wie im andern Falle stellt sich Gleichgewicht zwischen dem Benzol, Phenyl, Chrysen und dem Wasserstoff her, vermöge dessen das Benzol in der destillirten Substanz vorherrscht; nach diesem kommt das Phenyl und zuletzt das Chrysen.

2) Wasserstoff und Naphtalin, $H_2 + C_{12}H_4(C_4H_2[C_4H_2])$.

Wasserstoff reagirt kaum auf Naphtalin, man findet ihn fast unverändert wieder, jedoch erhält man ein wenig Benzol und Acetylen:

$$C_{12}H_4(C_4H_2[C_4H_2]) + H_2 = C_{12}H_6 + 2C_4H_2.$$

3) Wasserstoff und Anthracen, $H_2 + C_{12}H_4(C_{12}H_4[C_4H_2])$.

Diese Einwirkung ist noch viel schwieriger hervorzubringen als die vorhergehende; man erhält aber noch Spuren von Benzol und Acetylen:

$$C_{12}H_4(C_{12}H_4[C_4H_2]) + 2H_2 = 2C_{12}H_6 + C_4H_2.$$

Die Wirkungen zwischen den pyrogenen Kohlenwasserstoffen, die ich gegenwärtig untersuche und die unver

Digitized by Google

änderlichsten von den bekannten Kohlenwasserstoffen sind, lassen sich auf ein sehr einfaches Gesetz zurückführen, welches alle diese Erscheinungen voraus sagen lässt, nämlich: der gegenseitige Austausch zwischen Wasserstoff, Benzol und Aethylen richtet sich nach den relativen Mengenverhältnissen dieser drei Körper. Für Aethylen kann man überdiess in den meisten Fällen freies Acetylen substituiren. Die Substitution durch freies Aethylen unter Abscheidung von Wasserstoff kann nach demselben Princip durch Acetylen bewerkstelligt werden, nur ist das Verfahren mit Aethylen viel bequemer. Die Kohlenwasserstoffe, die sich an diesem Austausch betheiligen, ordnen sich in drei Gruppen, nämlich:

1) Benzol und Aethylen, in welchen der Wasserstoff durch ein gleiches Volumen Benzol ausgewechselt werden kann, woraus Kohlenwasserstoffe der zweiten Gruppe, die sich von 2 Molekülen der ursprünglichen Kohlenwasserstoffe ableiten, entstehen.

2) Styrolen und Phenyl, in welchen 2 Volumen Wasserstoff sich gegen 1 Volum Aethylen oder Benzol austauschen, d. h. 1 Volum Wasserstoff gegen 1 Volum Acetylen oder Benzolrückstand, $C_{12}H_4$; hieraus entstehen die Kohlenwasserstoffe der dritten Gruppe, die sich von 3 Molekülen der ursprünglichen Kohlenwasserstoffe ableiten.

3) Diess sind das Chrysen, Anthracen und Naphtalin, die ich hauptsächlich untersucht habe. Die Reactionen bleiben aber nicht hierbei stehen. Auf dieselbe Weise wie das Benzol, das von 3 Molekülen Acetylen sich ableitet, seinerseits wie ein einziges Molekül bei den oben angeführten Auswechslungen fungirt, ebenso kann jeder der aufgeführten secundären und tertiären Kohlenwasserstoffe als ein einziges Molekül angesehen werden, das wieder neue viel complicirtere Kohlenwasserstoffe geben kann, die jedoch nach einem dem vorangehenden analogen Gesetze sich bilden. In diese Klasse gehören die letzten Kohlenwasserstoffe, die bei der Einwirkung der Hitze auf Benzol erhalten worden sind, mehrere von denen, die sich bei der Einwirkung von Aethylen auf Benzol bilden u. s. w. Das Naphtalin und Anthracen insbesondere scheinen wegen ihrer grossen Stabilität neue Aus-

Digitized by Google

gangspunkte bei der fortschreitenden Verdichtung der Kohlenwasserstoffmolekule zu liefern.

III. Das Reten, ein schön krystallisirter Kohlenwasserstoff aus dem Fichtenholztheer, entspricht der Formel $C_{36}H_{18}$, der verdreifachten Formel des Benzol.

Ein analoger, blättrig krystallinischer Kohlenwasserstoff tritt wie schon erwähnt unter den über 360° flüchtigen Verdichtungsproducten des Acetylen auf, er ist mit Anthracen gemengt, überdiess bildet er sich nur in zu kleiner Menge, als dass ich im Stande wäre mit Gewissheit seine Identität mit dem Reten nachzuweisen. Ich glaubte über die Constitution des letzteren Kohlenwasserstoffs Aufklärung zu erhalten, wenn ich ihn der Einwirkung der Rothglühhitze im Wasserstoffstrome aussetzte. Hierbei verhält sich das Reten wie ein weniger stabiler Körper als die durch Hitze gewöhnlich erzeugten Carburete, es zersetzt sich unter Bildung einer grossen Menge fast reinen Anthracens, von Kohle und einer Spur von Acetylen.

Diese Bildung erklärt sich leicht, wenn man die beiden Formeln der Kohlenwasserstoffe vergleicht, sie differiren um $4C_2H_2$.

Reten $C_{36}H_{18}$ Anthracen $C_{28}H_{10}$.

Es beweist diess zuerst, dass das Reten nicht allein vom Benzol abstammt, wie man nach seiner Formel hätte voraussetzen können, sondern zugleich vom Benzol und einem Kohlenwasserstoff, wie das Acetylen oder Formen, welcher als Rückstand das nöthige Acetylen zur Bildung des Anthracen liefern kann: $C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_4H_2)]$.

Kurz das Reten würde homolog dem Anthracen sein. Ich glaube, dass man den ersten Kohlenwasserstoff wird erhalten können, sei es durch methodische Uebertragung von 4 Molekülen Formen auf das Anthracen, den Verfahrungsweisen, die von Fittig in Bezug auf das Benzol angewandt wurden, entsprechend oder durch Wegnahme von 3 Aeq. Wasserstoff auf Kosten des Cumol,

$$2(C_{18}H_{12} - H_3) = C_{36}H_{18},$$

auf dieselbe Weise wie das Anthracen sich aus dem Toluol bildet $2(C_{14}H_8 - H_2) = C_{28}H_{10}$.

Digitized by Google

Das Anthracen scheint demnach, ebenso wie das Benzol, eine Reihe von homologen Kohlenwasserstoffen bilden zu können.

Ich füge hinzu, dass die ersten Glieder dieser Reihe, das Methylanthracen und seine Homologen mir wirklich unter den festen Kohlenwasserstoffen, die nach dem Naphtalin krystallisiren, in dem schweren Steinkohlentheeröl vorzukommen scheinen. Wirklich liefert die fractionirte Destillation dieser Kohlenwasserstoffe nicht nur Anthracen, sondern auch weniger flüchtige Kohlenwasserstoffe als letzteres, die diesem aber analog sind.

IV. Die vorstehenden Versuche haben mich veranlasst, die Einwirkung von Formen auf Benzol zu untersuchen, in der Hoffnung, Homologen des Benzols zu erhalten. Aber das Formen verhält sich nicht so wie das Aethylen. Weder bei lebhafter Rothglühhitze, noch bei Weissgluth übt es merklichen Einfluss auf das Benzol aus, welches sich genau so zersetzt, als wenn es allein vorhanden wäre. Nur in der hellsten Weissgluth (Erweichen von Porzellan) bemerkt man das Beginnen einer Wechselzersetzung unter Bildung einiger Hundertstel Anthracen und einiger Tausendstel von Naphtalin. Diese Kohlenwasserstoffe rühren vom Acetylen, das sich auf Kosten des Formen bei hoher Temperatur bildet, her. Anthracen insbesondere erscheint in genügender Menge, um es der directen oder indirecten Einwirkung des Formen auf das Benzol zuzuschreiben, eine Einwirkung, die der Bildung von Anthracen auf Kosten des Toluol, zu vergleichen:

$$2C_{12}H_6 + 2C_2H_4 = C_{12}H_4(C_{12}H_4[C_4H_2]) + 5H_2.$$

II.

Die folgenden Reactionen beschränken sich gegenseitig auf ähnliche Weise, wie diess der Fall ist bei den Aetherbildungen und den Dissociationen.

Niemals ist die Zersetzung der ursprünglichen Kohlenwasserstoffe bei diesen Versuchen vollständig, eine Erscheinung, die sich durch die Möglichkeit, die genannten Kohlenwasserstoffe durch directe oder mittelbare Producte ihrer

Digitized by Google

Zersetzung wieder zu regeneriren, erklären lässt. Mehrere Fälle davon in Folgendem.

1) Bisweilen können die beiden umgekehrten Reactionen gleichmässig bei derselben Temperatur erfolgen, unter der einzigen Bedingung, dass die relativen Verhältnisse der auf einander wirkenden Körper abgeändert werden. So bildet die Einwirkung von freiem Aethylen auf Benzol, Wasserstoff und Styrolen, obgleich Wasserstoff und Styrolen, Aethylen und Benzol erzeugen. Ebenso erzeugt Benzol, das an Stelle von Wasserstoff im Phenyl tritt, das Chrysen, obgleich Chrysen mit Wasserstoff behandelt, wieder Phenyl und Benzol liefert. Auf dieselbe Weise liefert Anthracen und Wasserstoff, Benzol und Acetylen, deren umgekehrte Reaction wieder Anthracen regenerirt. Zwischen diesen drei Reactionspaaren besteht genaue Gegenseitigkeit, folglich kann eine jede von ihnen nicht vollständig vor sich gehen, da sie in einem gewissen Zeitpunkt von der entgegengesetzten Wirkung der Producte, die daraus entstehen, aufgehalten wird.

Ein solches Gleichgewicht kann sich nur zwischen drei Körpern zeigen, z. B. zwischen dem Benzol, dem Acetylen und dem Styrolen; die beiden ersten Körper bilden durch einfaches Zusammentreten Styrolen, das sich seinerseits in Benzol und Acetylen zerlegt; es ist diess eine Erscheinung, die ähnlich der Dissociation einer binären Verbindung. Aber sehr oft bildet sich das Gleichgewicht zwischen vier verschiedenen Körpern wie bei den entgegengesetzten Reactionen des Wasserstoff auf Chrysen, Phenyl und Benzol:

$$C_{12}H_4[C_{12}H_4(C_{12}H_4)] + 2H_2 = C_{12}H_4[C_{12}H_4(H_2)] + C_{12}H_4(H_2),$$

eine Erscheinung, die den Reactionen bei den Aetherbildungen vergleichbar ist.

2) Diess sind die einfachsten Fälle, die sich darbieten können. Aber bei den Einwirkungen durch Hitze ist das Gleichgewicht oft viel verwickelter; anstatt sich zwischen den ursprünglichen Substanzen und den Körpern, welche sie direct erzeugen, herzustellen, fordert es oft die Mitwirkung der Zersetzungsproducte der letzteren Körper. Es verdient diess wegen seiner Allgemeinheit einige Aufmerksamkeit.

Digitized by Google

In der That sind unter den neun Reactionspaaren, die man a priori sich bilden kann und die ich zwischen den in dieser Notiz aufgeführten pyrogenen Kohlenwasserstoffen ausgeführt habe, sechs, die nicht der directen Gegenseitigkeit fähig und doch durch statische, wohl bestimmte Bedingungen begränzt sind. Einige Beispiele werden diese Bedingungen ins Licht stellen.

3) Das Benzol erzeugt Phenyl und Wasserstoff, welche beide zusammengebracht nicht eine umgekehrte Reaction geben. Aber das Phenyl einerseits zersetzte sich zum Theil in Benzol und Chrysen und letzteres andererseits mit Wasserstoff behandelt, erzeugte Phenyl und Benzol.

Diess das Zusammenwirken der beiden letzten Reactionen, welches die Umbildung des Benzol in Phenyl und Wasserstoff bestimmt. Das Gleichgewicht besteht hier zwischen vier Körpern, die durch ein System von drei Reactionen vereinigt sind.

4) Wenn Benzol auf Styrolen einwirkt, so erzeugt sich Anthracen und Wasserstoff, obgleich Anthracen mit Wasserstoff behandelt, nur Benzol und Acetylen bildet. Die erstere Reaction ist jedoch beschränkt, weil Benzol und Acetylen die Eigenschaft haben, sich unter Bildung von ein wenig Styrolen zu vereinigen. Das Gleichgewicht besteht hier zwischen fünf Körpern, die durch ein System von drei Reactionen vereinigt sind.

5) Benzol wirkt auf Naphtalin unter Bildung von Anthracen und Wasserstoff, obgleich Anthracen mit Wasserstoff behandelt, hauptsächlich Benzol und Acetylen liefert. In diesem Falle findet zwischen beiden Reactionen keine Gegenseitigkeit statt. Aber die Nothwendigkeit einer Grenze erscheint, wenn man bemerkt, dass, nach den Thatsachen die bei der Verdichtung des Acetylen beobachtet worden sind, das Benzol und Acetylen eine bestimmte Menge Naphtalin wieder zu bilden im Stande sind. Man kann noch Aethylen mitwirken lassen, diess Gas, das sich bei der Einwirkung des Acetylen auf Wasserstoff bildet und das, wie nachgewiesen, die Eigenschaft hat, durch seine Einwirkung auf Benzol Naphtalin zu bilden. In diesem Falle zeigt sich Gleichge-

Digitized by Google

wicht zwischen sechs Körpern, die durch ein System von vier Reactionen unter einander verbunden sind.

So existirt in allen den Verbindungen und Zersetzungen der pyrogenen Kohlenwasserstoffe, die ich jetzt untersuche, ein geschlossener Kreis von bemerkbaren Reactionen, welche zwischen den Erscheinungen eine directe oder indirecte Gegenseitigkeit und folglich eine gegenseitige Beschränkung hervorbringen.

Um diese Begrenzung besser zu erklären will ich auf einige Einzelheiten eingehen.

6) Unter den Bedingungen, unter welchen die Reactionen vor sich gehen, bemerkt man stets einen charakteristischen Umstand, nämlich den, dass jeder der einwirkenden Kohlenwasserstoffe, wenn er isolirt war, beginnende Zersetzung zeigen würde. Meine Beobachtungen über die Zersetzung des Aethylenhydrürs und die des Styrolen u. s. w. zeigten, dass die Producte, die bei der Zersetzung eines Kohlenwasserstoffs entstehen, der im freien Zustande zugegen war, ein gewisses Bestreben sich wiederzuvereinigen, besitzen. In Folge dieser beginnenden Zersetzung und durch das entgegengesetzte Bestreben dieser Producte sich wieder zu vereinigen, versteht man leicht, wie die Einführung eines neuen Körpers, von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff, in das System, die Bedingungen des Gleichgewichts verändert und wie im Innern des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs die theilweise Substitution des neuen Körpers an Stelle irgend eines der Producte, welche durch freiwillige Zersetzung des genannten primitiven Kohlenwasserstoffs entstehen, bestimmt wird.

7) Das Band, welches zwischen der freiwilligen Zersetzung eines Kohlenwasserstoffs und den Substitutionen, die er unter der directen Wirkung von Wasserstoff oder anderer Kohlenwasserstoffe erfahren kann, existirt, zeigt sich hauptsächlich durch die Verschiedenheit der Temperaturen, die nöthig sind, um die Reactionen zu bewirken. So finden z. B. die Einwirkungen des Aethylen auf Benzol, Styrolen und Phenyl bei lebhafter Rothglühhitze statt, obgleich diese verschiedenen Kohlenwasserstoffe zum Theil bei dieser Temperatur zersetzt werden. Dagegen ging die Einwirkung des

Digitized by Google

Benzol auf das Naphtalin, das ein viel stabilerer Kohlenwasserstoff als die vorigen, bei meinen Versuchen bei Hellrothglühhitze vor sich. Das noch stabilere Formen wurde durch Benzol erst bei einer Temperatur, die Porzellan erweicht, angegriffen.

Das Naphtalin und Anthracen sind beständiger als die anderen hier betrachteten Kohlenwasserstoffe, denn sie können in zugeschmolzenen Glasröhren bis zur Rothglühhitze erhitzt werden, ohne merkliche Veränderung zu erfahren; während Phenyl, Aethylen, Styrolen und selbst Benzol unter dieser Bedingung sich zu zersetzen anfangen. Auch die Vertretungen, durch die Naphtalin und Anthracen entstehen, d. h. die Substitution des Benzol und Wasserstoff durch Aethylen oder Acetylen, sind unendlich leichter als die umgekehrten Substitutionen, ein Umstand, der mir die verhältnissmässig geringe Menge des Styrolen in den Steinkohlentheerölen, sowie die negativen Resultate, zu denen ich bezüglich des Phenyls in demselben Theer gekommen bin, zu erklären scheint. Die unveränderlichsten Kohlenwasserstoffe sind daher die vollständigen und gemischten Typen, die zugleich vom Benzol und Aethylen abstammen.

8) Obgleich das Phenyl und Styrolen sich bei der Rothglühhitze zu zersetzen anfangen, so können sie doch in der Weissglühhitze bestehen und selbst entstehen, oder bei der Temperatur, wo Porzellan weich wird und gewiss bei noch höherer Hitze aber nur unter der doppelten Bedingung, dass ein Ueberschuss der Producte vorhanden ist, welche durch ihre Zersetzung entstehen und dass sie nach kälteren Theilen fortgeführt werden. So liefert Benzol von beginnender Rothgluth bis zur hellen Weissgluth, gleichmässig Phenyl und Chrysen. Die relativen Verhältnisse der verschiedenen Producte werden durch eine auch noch so grosse Temperaturänderung nicht modificirt, ein Umstand, der mit dem zu vergleichen ist, der die Aetherbildungen charakterisirt.

Was überhaupt bei den pyrogenen Kohlenwasserstoffen wechselt, ist die absolute Menge der flüchtigen Producte, in Folge gänzlicher Zersetzung eines Theils des Kohlenwasserstoffs in Kohlenstoff und Wasserstoff, die mit der Temperatur

Digitized by Google

wächst. Die Producte, die das Benzol liefert, werden nur wenig verändert durch die Anwesenheit von Eisenspähnen, Wasserdampf, Formen, Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Nichtsdestoweniger bestehen Reactionen, bei welchen das relative Verhältniss der Producte sehr mit der Temperatur wechselt. Ich habe davon Beispiele angeführt, als ich von der Reaction des Aethylen auf Benzol sprach. Die Natur aber der Producte verändert sich nicht.

Alle diese Thatsachen liefern einen entschiedenen Beweis von dem bestimmten Charakter der Relationen, die zwischen den pyrogenen Kohlenwasserstoffen und den Körpern, aus denen sie entstehen, herrschen.

9) Ich habe bis jetzt, der grössern Einfachheit halber, die pyrogenen Reactionen betrachtet, indem ich sie in Paare theilte; in Wirklichkeit sind sie aber, obgleich denselben Hauptregeln unterworfen, fast immer viel complicirter, weil sie durch die Aufeinanderfolge von mehreren einfachen Reactionen sich bilden.

Sobald die drei Körper Wasserstoff, Acetylen und Benzol zusammenkommen, streben alle ihre Verbindungen zu entstehen. Das wirkliche Gleichgewicht tritt also ein zwischen diesen drei Körpern und den davon abgeleiteten Kohlenwasserstoffen, Aethylen, Phenyl, Styrolen, Chrysen, Naphtalin, Anthracen, indem jeder mit einem seiner Masse entsprechenden relativen Coëfficienten beitritt, der überdiess von der Temperatur und der Dauer der Reaction abhängt.

10) Man kann diese Statik noch allgemeiner auffassen und nur auf das Acetylen als den gemeinsamen Erzeuger aller anderen Kohlenwasserstoffe, beziehen. Ich habe gezeigt, dass die einfache und directe Condensation von Acetylen, Benzol, Styrolen, Naphtalin und Anthracen erzeugt, was sich aus der successiven und gleichzeitigen Entwicklung der eben auseinandergesetzten Reactionen erklärt. In der That erzeugt das condensirte Acetylen das Benzol, mit Benzol zusammengebracht liefert es Styrolen, mit Styrolen vereinigt das Naphtalin und endlich bilden Styrolen und Benzol das Anthracen. Jedesmal wenn Acetylen bei einer hohen Temperatur entsteht, und man weiss wie allgemein seine Bildung,

Digitized by Google

so streben daher die vorhergehenden Kohlenwasserstoffe aufzutreten. Wenn es klarer ist, die schrittweise Bildung jedes dieser pyrogenen Kohlenwasserstoffe und ihre wechselseitigen Einwirkungen gesondert zu betrachten, so ist es von Nutzen, sich am Schlusse zu erinnern, dass das Acetylen ihr allgemeiner Erzeuger ist, der in allen ihren Zersetzungen wieder erscheint, analog den allgemeinen Principien der Reciprocität, die zwischen den Methoden der Analyse und der Synthese existiren.

LXV.

Ueber das Bleichlorid.

Von

J. Nicklès.

(Compt. rend. t. 68, p. 1118.)

Als ich vor einigen Jahren die Existenz der Quadrupelsalze entdeckte (dies. Journ. 90, 305), fand ich, dass bei Gegenwart von Chlor die Verbindung des Chlorblei mit Chlornatrium die Erscheinungen zeigt, die Sobrero und Selmi zur Annahme der Verbindung $PbCl_2$ führten.

Die Verbindung entsteht stets wenn man Chlorblei bei Gegenwart eines Alkalimetallchlorürs in gesättigter Lösung mit Chlor behandelt.

Je mehr die Flüssigkeit Alkalimetallchlorür enthält, desto reicher ist die Ausbeute an Bleichlorid. An Stelle von Chlornatrium, das von Sobrero und Selmi angewandt wurde, nahm ich daher eine Lösung von Chlorcalcium, die ich mit einem Ueberschuss von Chlorblei behandelt hatte und leitete hierdurch einen Strom von gewaschenem Chlorgas.

Aus einer Lösung von Chlorcalcium von 40° B. erhält man eine Flüssigkeit, die 28 p.C. CaCl und 5,30 p.C. $PbCl_2$ enthält, was der Formel

$$PbCl_2 + 16CaCl$$

entspricht.

Dieses Verhältniss erhält sich, wenn man Chlorcalcium im Ueberschuss anwendet; nur scheidet sich nach und nach

Digitized by Google

letzteres, da es in der neuen Flüssigkeit weniger löslich als in Wasser ist, in Krystallen ab. Die Lösung enthält dann 7 p.C. $PbCl_2$. Mit Chlorkalium erhält man nur 1,80 p.C. Bleichlorid und nicht viel mehr bei Anwendung von Chlornatrium.

Da die Kalkverbindung die reichste ist, so habe ich mich vorzugsweise mit dieser beschäftigt. In der Kälte wirkt sie auf MnCl nicht ein, in der Wärme giebt sie eine Braunfärbung von Mangansuperoxyd herrührend. Beim Erhitzen schwärzt und verkohlt sie den Rohrzucker. Glykose dagegen löst sich darin ohne zu verkohlen auf und die Flüssigkeit färbt sich nur nach längerer Einwirkung gelb. Diese Reaction schliesst sich denen an, welche die beiden Zuckerarten mit dem zweifach Chlorkohlenstoff liefern*). Sie erklärt sich auch auf dieselbe Weise. Auch mit dem Inulin tritt sie ein, aber nicht mit dem Mannit, Dulcose, Stärke oder Dextrin.

Ebenso verhält sich die bleichloridhaltige Flüssigkeit gegen organische Basen verschieden. Dasselbe gilt auch von der Aetherverbindung.

Sie löst wie andere Chloride**) Goldblättchen vollständig auf, indem sie sich zu Chlorblei reducirt, das in kleinen Krystallen sich ausscheidet.

Auf salpetersaures Wismuthoxyd ist sie ohne Einwirkung, mit essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen weissen Niederschlag, der bald gelb und beim Erwärmen braun wird, indem er sich in PbO_2 verwandelt. Ein ähnlicher Niederschlag erzeugt sich mit den kohlensauren Alkalien; die Reaction ist so empfindlich, dass sie sogar durch den zweifach kohlensauren Kalk, den ein Trinkwasser enthalten kann, hervorgerufen wird; sie färbt das Wasser gelb, wie die entsprechenden Thalliumverbindungen, die unter diesen Umständen braunes Thalliumoxyd geben.

Destillirtes Wasser kann mit Bleichlorid auch einen braunen Niederschlag von PbO_2 geben, wenn man nur einige Tropfen desselben in viel Wasser giesst;

$$PbCl_2 + 2HO + Aq = PbO_2 + 2HCl + Aq.$$

*) Dies. Journ. **97**, 439.

) Dies. Journ. **99, 64.

Digitized by Google

In diesem Falle ist die gebildete Salzsäure zu verdünnt, um das Superoxyd aufzulösen oder zu zersetzen, während bei Gegenwart von weniger Wasser diese Säure ihre Wirkung äussert nach der Gleichung

$$PbO_2 + 2HCl = 2HO + PbCl + Cl,$$

wofern man nicht die einfachere Zersetzung

$$PbCl_2 = PbCl + Cl$$

annimmt.

Die das Bleichlorid enthaltenden Flüssigkeiten zeigen sich sehr indifferent gegen Aether und geben an denselben kein Blei ab. Es gelingt aber die Aetherverbindung darzustellen, wenn man die Körper im Entstehungsmoment zusammenbringt. Hierzu wendet man eine geeignete Säure, am besten syrupdicke Phosphorsäure, an. Man erhält eine salbenartige weisse Masse, auf der gelbe ölige Tropfen der fraglichen Aetherverbindung schwimmen. Wenn man, um die salbenartige Masse flüssig zu machen, etwas Wasser zufügt, so erhält man drei Schichten von Flüssigkeit. Die beiden obersten sind ätherisch und enthalten Bleichlorid; die schwerste von den beiden ist von öliger Beschaffenheit und zeichnet sich durch ihre gelbe Farbe aus; es ist diess der Bleichloridäther. Er nimmt die Mitte ein und schwimmt über der wässerigen Flüssigkeit, die Chlorcalcium, Phosphorsäure, Blei und Salzsäure enthält.

Dieser Aether hält Wasser und Phosphorsäure sehr fest zurück und da er sich leicht verändert, so habe ich ihn noch nicht rein darstellen können. Er kann bis 8 p.C. Bleichlorid enthalten, das stets mit einer bestimmten Anzahl von Aetheräquivalenten verbunden ist.

Der Bleichloridäther theilt die allgemeinen Eigenschaften der Chloridäther; er reducirt sich leicht zu Chlorid und nimmt wie diese, ohne sich zu zersetzen, eine gewisse Menge Wasser auf.

Er ist sehr veränderlich, giebt leicht Chlor ab und löst daher Gold auf. Goldblättchen verschwinden darin augenblicklich oder wandeln sich vielmehr augenscheinlich in ein weisses Skelett von Chlorblei um, das sich nach und nach zu Boden senkt. Seine Farbe ist gelb wie die Verbindung, aus

Digitized by Google

der er sich bildet. In der Kochsalzflamme erscheint er ungefärbt, wie sehr viele andere gelben Körper. Ebenso verhält sich die schöne Rothfärbung, die dieser Aether mit Morphin und Brucin zeigt.

Mit Anilin und seinen Homologen giebt das Bleichlorid gefärbte Producte, die an das Rosanilin und dessen Verwandte erinnern.

LXVI.

Ueber die Absorption des Wasserstoffs und Kohlenoxyds durch schmelzendes Kupfer.

Von

Caron.

(Compt. rend. t. 68, p. 1129.)

Verschiedene Erscheinungen die man beim Garmachen des Kupfers beobachtet, liessen vermuthen, dass schmelzendes Kupfer die Fähigkeit habe, Gase zu absorbiren und dass es durch diese Absorption verändert werden könnte.

Ich schmolz Kupfer in verschiedenen Gasarten und erhielt Folgendes.

Ein Barren Kupfer, von guter Beschaffenheit, 150 bis 200 Grm. wiegend, wurde in einem glasirten Porcellannachen, der in eine Porcellanröhre eingesetzt war, einer Temperatur ausgesetzt, die wenig über dem Schmelzpunkte des Kupfers lag, während ein Strom von gut gereinigtem Wasserstoff darüber geleitet wurde. An dem Ende der Röhre, an welchem der Strom austritt, ist eine mit zwei weiten Oeffnungen versehene Glaskugel, durch die man sehr leicht den Vorgang im Innern des Apparates beobachten kann, angebracht. So lange als das Metall fest bleibt, sieht man keinerlei Erscheinung, aber in dem Augenblicke, wo es zu schmelzen beginnt, bläht es sich auf und es erscheinen zahlreiche Blasen, die auf der Oberfläche zerplatzen, ähnlich der Erscheinung, die man beobachtet, wenn man ein wasserhaltiges Salz schmilzt. In demselben Augenblicke bemerkt man eine beträchtliche Bildung von Wasserdampf, der sich in der Glaskugel verdichte

Digitized by Google

Alle Kupfersorten, die ich angewendet habe, geben dasselbe Resultat, indem das Kupfer des Handels ganz allgemein ein wenig Kupferoxydul zu enthalten scheint*).

Nachdem das Kupfer geschmolzen und das Oxydul reducirt ist, zeigt das Metall eine glänzende und bewegliche Oberfläche Man lässt dann langsam erkalten. Kurz vor dem Erstarren des Metalls sieht man wie die spiegelnde Oberfläche sich bewegt, aufwallt und wie das entweichende Gas eine Menge kleiner Kupferkügelchen umherwirft. Während des Festwerdens des Metalls bilden sich Erhebungen auf der Oberfläche.

Wenn man den Barren nach dem Abkühlen untersucht, so bemerkt man an seiner unteren Seite weite und tiefe Höhlungen, die ihn oft ganz durchdringen.

Der obere Theil ist matt, ohne wirkliche Krystallisation und man sieht darauf Auswüchse. Der Bruch zeigt eine grosse Menge von inneren Blasen, in denen Wasserstoff eingeschlossen war; das spec. Gew. endlich wurde einigemale zu 7,2 anstatt 8,8, welches es vor der Operation hatte, bestimmt.

Man sieht aus diesem Versuche, dass Kupfer im Schmelzen Wasserstoffgas absorbirt und dass dieses Gas im Augenblicke der Erstarrung des Metalls wieder ausgetrieben wird und dadurch das Kupfer porös macht.

Wendet man an Stelle von Wasserstoff, Kohlenoxyd an, so beobachtet man genau dieselben Wirkungen, nur dass das Aufwallen im Augenblicke des Schmelzens von der Bildung von Kohlensäure herrührt. Nach dem Erkalten hat das Kupfer dasselbe schwammige Ansehen und auch die Abnahme des Gewichts ist sehr bemerklich. In Ammoniakgas und Kohlenwasserstoffgas ist es ebenso, nur sind die Erscheinungen viel verwickelter.

Wendet man statt des Porcellanschiffchens ein Schiffchen aus Kalk an, so entwickelt sich beim Erkalten kein Gas und man erhält ein Kupfer ohne Blasen, dessen Dichtigkeit etwas grösser, als die des gewöhnlichen ist. Ein Nachen aus Gasgraphit giebt ein ähnliches Resultat.

*) Vergl. über den Gehalt des Kupfers an Kupferoxydul. Dies. Journ. 69, 344. D. Red.

Digitized by Google

Auch bei Anwendung eines porösen Schiffchens aus nicht glasirtem und wenig gebranntem Porcellan*), erhält man dichte Barren wie mit Kalk oder Gasgraphit, während jedoch die Dichtigkeit des so geschmolzenen Kupfers nie das Maximum des durch Schmelzen in Gasgraphit oder Kalk erhaltenen bekommt.

Nach dieser Verschiedenheit der Resultate könnte man vermuthen, dass die Porosität der Substanz hier die Hauptrolle spiele; aber die porösen Materialien verhalten sich in anderen Gasen nicht immer ebenso. So wird Sauerstoff vom Silber ebenso wie Wasserstoff vom Kupfer absorbirt; Silber und Kupfer lassen das Gas im Momente des Erstarrens entweichen und demungeachtet spratzt das Silber ebensowohl in Kalk als auch in glasirtem Porcellan.

Die Eigenschaft des Kupfers, Wasserstoff und Kohlenoxyd während des Schmelzens zu absorbiren, ist nicht allen Metallen gemein. Wasserstoffgas wirkt auf Antimon gerade wie auf Kupfer, auf Silber und Zinn aber bleibt es ohne sichtbare Einwirkung. Die einzige Wirkung auf die letzteren Metalle besteht darin, dass es ihre Dichtigkeit ein wenig vermehrt (ohne Zweifel indem es ihnen die kleine Menge Sauerstoff, die sie gewöhnlich enthalten, entreisst) und die Bildung grösserer Krystalle bewirkt.

LXVII.

Analyse der Gewässer des Pregels und Oberteichs bei Königsberg.

Von

G. Werther.

Der Plan, die Stadt Königsberg mit einer Wasserleitung zu versorgen, welche nicht nur ein für die Spülung der Strassen, sondern auch für den Haus- und Küchengebrauch geeignetes

*) Die Masse zu den porösen Schiffchen stellte ich mir aus gleichen Volumen von Kaolin und Zuckerkohle dar; ich entfernte dann die Kohle, indem ich das Schiffchen in der Muffel stark ausglühte.

Digitized by Google

Wasser liefern sollte, machte von den vorhandenen dazu ins Auge gefassten Gewässern eine chemische Analyse wünschenswerth. Es wurde daher vom November 1865 an bis dahin 1866 allmonatlich eine Analyse sowohl des Pregels als des Oberteichs ausgeführt und zwar schöpfte man das Wasser des letzteren an verschiedenen Orten, welche in den Bemerkungen zu der nachstehenden tabellarischen Uebersicht der analytischen Ergebnisse angeführt sind, das Wasser des Pregels dagegen stets an einer bestimmten Stelle vor seinem Eintritt in die Stadt in der Nähe des sogenannten Litthauer Baums.

Die Methode der Untersuchung war Folgende:

Den Verdampfungsrückstand von 2—4 Liter Wasser trocknete man bei 140—150° C. und wog ihn. Darauf wurde er in einer geräumigen Platinschale bei möglichst gelinder Rothgluth bis zum Verbrennen der verkohlten organischen Bestandtheile erhitzt, was bis auf sehr wenige Fälle leicht und ohne Kohlerückstand von Statten ging und wobei von einer Verflüchtigung von Chloralkali nicht die Rede war, denn die Temperatur stieg nicht bis zum Schmelzen der letzteren. Nur in den Fällen, wo das Pregelwasser ungewöhnlich reich an Chlornatrium sich erwies, liess die Kohle sich nicht vollständig verbrennen.

Der Glührückstand wurde mehrmals mit kohlensaurem destillirten Wasser*) (so wie es die Mineralwasser-Fabrik Struve & Soltmann liefert) eingedampft und nach vorgängigem Trocknen bei 140—150° gewogen. Aus dem Gewichtsunterschied zwischen der ersten und dieser zweiten Wägung ergab sich die organische Substanz, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, oder richtiger Alles bei jener Temperatur Flüchtige, wozu auch Salpetersäure, Ammoniaksalze und Chlor, sofern Chlormagnesium anwesend ist, gehören. In den vorliegenden Fällen sind in den Verdampfungsrückständen des Oberteichs von 5 Liter nie und in denen des Pregels nur unbedeutende Reactionen auf Ammoniak, aber keine

*) Die Anwendung kohlensauren Ammoniaks, dessen man sich bisher gewöhnlich zu bedienen pflegte, ist durchaus zu verwerfen, namentlich dann, wenn das Wasser viel Chloride enthält.

Digitized by Google

auf Salpetersäure wahrgenommen. Eben so wenig war das Magnesium, mit Ausnahme weniger Fälle, an Chlor gebunden. Ich habe daher die von einigen Chemikern empfohlene Vorsicht, das zu analysirende Wasser mit einer zur Zersetzung des Chlormagnesiums hinreichenden Menge einer titrirten kohlensauren Natronlösung einzudampfen, nicht für nöthig erachtet. Dass nun bei dem oben beschriebenen Verfahren dennoch die Bestimmung des Glühverlustes einen kleinen Fehler in sich trägt, ist nicht zu läugnen, jeder Sachverständige weiss aber auch, dass dieser Mangel ein unvermeidlicher und durch grosse Umwege und dadurch neu entstehende Fehler nicht verbesserlicher ist. Eben so habe ich auch die ganz unzuverlässige neuerdings beliebte Bestimmungsart der organischen Substanzen durch übermangansaures Kali ganz bei Seite gelassen.

Der nach oben mit Kohlensäure behandelte gewogene Glührückstand wurde mit einer gemessenen Menge (etwa 100 C.C.) heissem Wasser erschöpft, wobei kein Kalksulfat mehr zurückblieb, für diese Menge der in Lösung gegangene kohlensaure Kalk (nach A. W. Hofmann) berechnet und im Gelösten durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Glühen die Summe der Alkalien ermittelt, nachdem die darin gleichzeitig vorhandene Menge von Kalk und Magnesia in Abzug gebracht waren. Der in heissem Wasser unlösliche Rückstand enthielt die Kieselsäure und die kohlensauren Salze des Kalks und der Magnesia, meistens auch geringe Spuren von Phosphorsäure, letztere vernachlässigte man, erstere bestimmte man wie gewöhnlich. Die Alkalien zeigten im Spectralapparat fast immer nur Natron, bisweilen jedoch auch sehr kleine Mengen Kali und Lithion; es ist daher immer nur Natron berechnet worden. — In mehreren Fällen ist eine doppelte Bestimmung der Alkalien vorgenommen, indem die zur Sonderbestimmung der Schwefelsäure gebrauchte Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat eingedampft und geglüht in seinen einzelnen Bestandtheilen (Kalk, Magnesia, Kieselerde u. s. w.) ermittelt wurde.

Chlor und Schwefelsäure, die mit Ausnahme weniger Fälle stets nur in geringer Menge vorhanden waren, sind

Digitized by Google

	Tag des Schöpfens		Wind	Verdampfungsrückstand	Glühverlust	K
1865	11. November	Pregel	W3 333	128,3	16,1	0
	14. „	Oberteich	NW1 222	10,3	2,6	
	14. December	Pregel	W4 SW4.3	34,0	5,0	0
	14. „	Oberteich		14,2	2,67	0
1866	19. Januar	Pregel	W1 2	40,5	3,2	0
	19. „	Oberteich		18,2	4,1	0
	8. Februar	Pregel	W3 4	124,2	11,4	1
	8. „	Oberteich		17,5	4,45	0
	22. März	Pregel	NO2 1	19,8	3,4	0
	22. „	Oberteich		13,85	2,68	0
	24. April	Pregel	NW2	24,1	3,3	0
	24. „	Oberteich		13,1	2,14	0
	25. Mai	Pregel	W1	24,2	3,8	0
	25. „	Oberteich		10,2	2,65	0
	25. Juni	Pregel	N1	24,8	2,95	0
	25. „	Oberteich		14,2	3,85	0
	28. Juli	Pregel	NW1 112	21,65	2,9	0
	28. „	Oberteich	11	9,66	2,0	0,1
	24. August	Pregel	O1	20,5	3,6	0,15
	25. „	Oberteich	W1	11,34	3,4	0,000
	25. September	Pregel	SO1 1111	23,6	1,9	0,45
	24. „	Oberteich	SO1	11,06	3,0	0,33
	24. October	Pregel	O2 1 1 2	24,9	4,25	0,80
	24. „	Oberteich		13,6	3,53	0,17
	17. November	Pregel				Ammonia

Bemerkungen. Das Wasser des Pregels ist ausnahmslos am Lithaue vom rechten Ufer entfernt.

Das Wasser des Oberteichs ist in der Regel aus dem Abfluss in d Mitte gegenüber der Bade-Anstalt in Böttchershöfchen, im Ju

Die neben der Windrichtung stehenden Zahlen bedeuten die Stärk den Zahlen bedeuten für jede die Stärke der je 8 Stunden früher

Digitized by Google

In 100,000 Theilen:									Summe der gefundenen Bestandtheile
ohlensaurer		Chloride von			Schwefelsaure Salze von			Natron (an Kieselsäure od. Kohlens. gebunden)	
lk	Magnesia	Natrium	Calcium	Magnesium	Natron	Kalk	Magnesia		
61	1,18	93,78			0,16	9,91	0,91		129,25
85	0,55	1,5				0,79			10,39
03	1,06	7,06			0,60	2,91			35,06
28	0,77	0,84				2,11	0,44		14,27
45	1,07	13,1				3,7			40,65
75	1,48	0,72				2,19	0,91		18,25
39	1,29	79,67		11,37		9,47	3,47		125,96
80	0,8	1,92	0,5			3,41		2,07	19,05
87	0,79	1,29				2,06			18,31
78	0,46	0,74			0,42	1,09	0,48		13,17
71	1,74	3,28			0,82	0,43	1,08		25,46
40	0,41	1,16	0,12			0,66	1,36		13,32
71	3,0	2,31							25,22
90	0,84	1,22			0,01	0,97	0,26		10,9
07	3,63	1,35			1,41			0,71	24,17
07	8,76	1,58	0,57			0,76	0,99		13,88
28	2,37	2,30		0,47				1,67	22,24
53	0,91	0,76		0,07					9,37
71	2,68	1,3			0,36			0,02	21,12
54	0,76	0,66		0,39			0,57		11,32
28	2,9	2,82			0,32		1,06		24,82
07	1,05	0,69		0,53					11,57
)	3,52	2,9							26,47
26	1,12	1,25		0,03					13,36
3	0,372								

n geschöpft und zwar in der Nähe des Boots mit der Schenke, circa 18 Fuss

use der Mühle entlehnt, einige Mal anderswoher, im Mai und Juni aus der
ler Militär-Bade-Anstalt am Dohnathurm.
lben aufsteigend von 1 (mässig) bis 4 (sehr stark). Die der ersten folgen-
lesrichtung.

Digitized by Google

in Sonderproben, aus mehreren Litern gewonnen, bestimmt worden.

Die Analysen vom November 1865 bis Mai 1866 sind von mir, die übrigen von meinem Assistenten Herrn Zschiesche nach derselben Methode ausgeführt.

LXVIII.

Notizen.

1) Ueber die Hydrate des Silberoxyduls und des Silberoxyds.

Von

C. Weltzien.

(Compt. rend. t. 63, p. 1140.)

Wenn man eine gut gereinigte Silberplatte in eine vollständig neutrale Lösung von Wasserstoffsuperoxyd eintaucht, so sieht man, wie sie sich mit Bläschen von Sauerstoff überzieht. Gleichzeitig löst sich ein Theil des Silbers mit einem Substitutionswerth $Ag_2 = 216 = H$ auf. Auf der Silberplatte bildet sich ein graulichweisser Ueberzug; auch setzt sich eine sehr kleine Menge eines graublauen Niederschlags zu Boden.

Die Lösung färbt sich an der Luft rothbraun und scheidet sehr fein zertheiltes Silber ab.

Dampft man die Lösung des Silberoxydulhydrats ab, so erhält man eine ungefärbte Substanz, die sich unter dem Mikroskop krystallinisch zeigt. Sie zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser unter Abscheidung von Silber. Letzteres scheidet sich in Krystallen, die unter dem Mikroskop roth und durchsichtig erscheinen, aus.

Die filtrirte Flüssigkeit enthält Silberoxydhydrat ($Ag = 108 = H$), reagirt schwach alkalisch und giebt mit Salzsäure eine Fällung von Chlorsilber.

Das Silberoxydulhydrat in Lösung giebt mit Kalihydrat einen braunschwarzen Niederschlag (Silberoxydul?). Mit Salzsäure bildet es nach einer gewissen Zeit einen Niederschlag von Chlorsilber und metallischem Silber, das ungelöst bleibt, wenn man Ammoniak zu dem Gemenge fügt.

Digitized by Google

Diese Reactionen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$Ag_2 + HO_2 = HAg_2O_2 = Ag_2O,HO;$$
$$HAg_2O_2 = HAgO_2 + Ag = AgO,HO + Ag;$$
$$HAg_2O_2 + HCl = 2HO + AgCl + Ag.$$

Die Lösung des Silberoxydulhydrats wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt; beim Verdampfen scheidet sich daraus metallisches Silber aus.

Wenn man zu Wasserstoffsuperoxyd Silberoxyd fügt, so reducirt sich bekanntlich das Oxyd unter Sauerstoffentwicklung; gleichzeitig bildet sich durch die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf das sehr fein zertheilte Silber Silberoxydulhydrat.

Der Verfasser ist mit der weiteren Bearbeitung dieses Gegenstandes beschäftigt.

---

2) Ueber ein bromhaltiges Derivat der phosphorigen Säure giebt O. Ordinaire (Compt. rend. t. 64, p. 363) folgende Notiz

Nach Lieben soll man der phosphorigen Säure, in der von den 3 Atomen Wasserstoff bis jetzt nur 2 durch metallische Radicale ersetzt worden sind, die Formel $\left.\begin{matrix} P\Theta H \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2$ geben. Zwar ist es Raillon gelungen, für die 3 Atome Wasserstoff 3 Atome Aethyl zu substituiren, aber es lässt sich vermuthen, dass der Körper, den man so erhält, die Formel $\left.\begin{matrix} P(C_2H_5)\Theta \\ (C_2H_5) \end{matrix}\right\}\Theta_2$ besitzt. Um diese Frage aufzuklären, habe ich folgende Versuche angestellt.

Ich liess in zugeschmolzenen Röhren, die im Wasserbade erhitzt wurden, 2 Mol. Brom auf 1 Mol. phosphorige Säure einwirken. Schon nach zehn Minuten war in der Röhre ein starker Druck vorhanden; beim Oeffnen entwich eine beträchtliche Menge von Bromwasserstoffsäure. Ich schmolz sie von Neuem zu und legte sie wieder in das Bad. Indem ich diese Operation von Viertelstunde zu Viertelstunde wiederholte, bis der Druck verschwunden war, fand ich, dass in dem Maasse als der Druck sich vermindert, ein neuer in

Digitized by Google

Nadeln krystallisirender Körper sich bildet. Derselbe ist sehr zerfliesslich und in Aether unlöslich. Ich glaube, dass er die monobromphosphorige Säure ist.

Eine analoge Reaction findet statt, wenn man einen trocknen Chlorstrom in phosphorige Säure, die im Wasserbade erhitzt wird, leitet. In diesem Falle habe ich eine Entwicklung von Salzsäure beobachtet.

Der neue Körper zersetzt sich durch kochendes Wasser in eine neue gallertartige Säure, die weder die Eigenschaften der Phosphorsäure, noch die der phosphorigen Säure besitzt.

---

3) Ueber die Selenüre der Minen von Cacheuta in Südamerika (11 Meilen südwestlich von Mendoza)

giebt Domeyko (Compt. rend. t. 63, p. 1064) interessante Aufschlüsse. Er theilt die dort gefundenen selenhaltigen Mineralien, die sämmtlich von bläulich bleigrauem Ansehen sind, in folgende ein:

A. Polyselenüre von Silber, Kupfer, Blei, Eisen und Kobalt, die 20—22 p.C. Silber enthalten;

B. Polyselenüre analog den ersteren, in denen sich das Silber in dem Maasse als das Kupfer zunimmt, vermindert;

C. Selenür des Bleis, das weder Kupfer noch Silber enthält.

Die Analyse der verschiedenen Mineralien ergiebt Folgendes:

	A.		B.		C.
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Silber	21,0 (2)	20,85	9,8 (2)	3,73	—
Kupfer	1,8	12,91	10,2	13,80	—
Eisen	2,2 (1)	3,10	1,2 (1)	3,35	0,80
Kobalt	0,7	1,26	2,8	1,97	—
Blei	43,5	6,80	37,1	21,30	59,80
Selen	30,0	22,40	30,8	—	23,60
Kohlensaures Bleioxyd	—	32,68	6,5	15,25	10,90
Thonartige Gangart	—			7,40	3,50
	99,2	100,00	98,4		98,60

Digitized by Google

4) Ueber die Eigenschaft des Jodsilbers sich in der Wärme zusammenzuziehen und sich beim Erkalten auszudehnen.

H. Fizeau (Compt. rend. t. **64**, p. 314) hat bei der Untersuchung der Einwirkung der Wärme auf feste Körper in Bezug auf deren Ausdehnung, die höchst auffallende Beobachtung gemacht, dass sowohl geschmolzenes als auch krystallisirtes Jodsilber die Eigenschaft haben, sich beim Erwärmen zusammenzuziehen und beim Erkalten wieder auszudehnen, während ganz analoge Verbindungen, wie das Chlorsilber und Bromsilber sich in ihrem Verhalten den übrigen Körpern anschliessen. Es ist diese Beobachtung um so merkwürdiger, da sie bei Temperaturen, die weit unter dem Schmelzpunkte des Jodsilbers liegen, gemacht worden ist, so dass man diese Abweichung nicht etwa den Unregelmässigkeiten, die sich, in Bezug auf Ausdehnung, in der Nähe des Schmelzpunktes zeigen, zuschreiben kann.

---

5) Eine stärkeähnliche Substanz in dem Eigelb

hat C. Dareste entdeckt (Compt. rend. t. **63**, p. 1142). Nach ihm existirt in dem Eigelb eine bedeutende Menge von mikroskopischen Körnchen, die in Form und Structur den Stärkekörnchen sehr ähnlich und die ebenfalls durch Jod blau gefärbt werden. Sie sind nierenförmig, sehr dünn, zeigen eine concave und convexe Fläche und sind von sehr wechselndem Volumen; die grösseren von ihnen erreichen etwa das Volumen eines grossen Getreidestärkekörnchens. Der Entdecker ist damit beschäftigt, die chemischen Eigenschaften dieser Körperchen weiter zu untersuchen.

---

6) Verhalten von Zink und Zinkoxyd gegen Kochsalz.

Von

A. Siersch.

Bei den meisten Sudsalinen in Deutschland, wo man durch einen langsamen Sud, Grobsalz erzeugt, pflegt man die aus Eisenblech gefertigten Sudpfannen gegen Oxydation dadurch zu schützen, dass man in die blank gescheuerten Ecken der Pfanne, Zink eingiesst, oder dasselbe als Streifer

Digitized by Google

in die Nietfugen der Pfannbleche einlegt, um das letztere mit dem Zink in metallische Verbindung zu bringen. Durch den hierdurch bewirkten Contact, suchte man auf Kosten der beschleunigten Bildung von Zinkoxyd, das Rosten der Pfanne zu verhüten. Da aber alle löslichen Zinkverbindungen dem menschlichen Organismus schädlich sind, ja sogar das unlösliche Zinkoxyd in Beziehung auf Schädlichkeit für den Menschen sehr in Frage steht, so hat A. Siersch (Sitzungsber. d. Wien. Akad. Jan. 1867) Versuche zur Entscheidung der Frage angestellt, ob durch das angegebene Verfahren Zink in das Kochsalz gelangen kann.

Diese Versuche haben zu dem Resultate geführt, dass sich bei der Einwirkung von Zink auf Kochsalzlösung Chlorzinknatrium bildet und dass beim Kochen der klaren zinkhaltigen Lösung sich mit Zink verunreinigtes Kochsalz ausscheidet. Der Zinkschutz der Sudpfannen ist demnach zu verwerfen.

Berichtigungen.

In der Abhandlung „Chemische Untersuchung einiger Ost-Indischen Fettarten von Dr. A. C. Oudemans jun.“ v. J. Bd. **99**, 407 sind folgende Druckfehler zu berichtigen:

S. 412 Z. 6 lies **51 p.C.** statt 5 p.C.
„ 412 u. 413 lies **Tangkallak** statt Fangkallak.
„ 413 Z. 6 „ **Tetranthera** „ Fethrantera.
„ 415 lies **vegetable Tallow** statt v. Fallow.
„ 415 u. 416 lies **Tinkawans** statt Finkawans.
„ 416 Z. 1 „ **Korthals** statt Korthalo.

Bd. **99** S. 338 Z. 11 v. u. **durch** statt auf.
„ 339 „ 2 v. o. **wurde** statt wurden.
„ 341 „ 1 v. u. **bereichert** statt berührt.
„ 344 „ 7 v. u. zu streichen: **entweder** .... bis **oder** auf der folgenden Zeile.
„ 345 „ 16 v. u. **einer** statt seiner.
„ 355 „ 2 v. u. **den Meteorologen.**
„ 360 „ 5 v. o. } **VI** statt IV.
„ 9 v. o. }
Anmerkung Z. 3 **1**:43,3 statt 2:43,3
„ 361 Z. 15 v. u. **ergeben** statt ergaben.
„ 363 „ 5 v. o. **nahe** statt nicht.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google